Universidade Federal de Rio de Janeiro

DAFNE PIRES PINTO

DESENVOLVIMENTO DE NANOPARTÍCULAS E NANOCOMPÓSITOS PARA MEMBRANAS DE SEPARAÇÃO DE GASES

RIO DE JANEIRO

2015

DAFNE PIRES PINTO

DESENVOLVIMENTO DE NANOPARTÍCULAS E NANOCOMPÓSITOS PARA MEMBRANAS DE SEPARAÇÃO DE GASES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Ana Maria Rocco

RIO DE JANEIRO

2015

CIP - Catalogação na Publicação

P659 d

Pinto, Dafne
Desenvolvimento de nanopartículas e nanocompósitos para membranas de separação de gases / Dafne Pinto. -- Rio de Janeiro, 2015.
133 f.

Orientadora: Ana Maria Rocco.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2015.

1. Membranas de separação de gases. 2. Poliimida. 3. Nanopartículas. I. Rocco, Ana Maria, orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

FOLHA DE APROVAÇÃO

DAFNE PIRES PINTO

DESENVOLVIMENTO DE NANOPARTÍCULAS E NANOCOMPÓSITOS PARA MEMBRANAS DE SEPARAÇÃO DE GASES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovada em 29 de abril de 2015

Ana Maria Rocco

Ana Maria Rocco, Dra., UFRJ

Rossana Thiré

Rossana Mara da Silva Thiré, Dra., UFRJ

Juacyara C. Campos

Juacyara Carbonelli Campos, Dra., UFRJ

Adney Luis Anjos da Silva

Adney Luis Anjos da Silva, Dr., IFRJ

Dedicatória

Ao meu esposo Alex.

À minha família.

Aos meus gatos Shiva, Buda e Ísis.

A todos que contribuíram de alguma forma para eu chegar até aqui.

Agradecimentos

- Ao CENPES por financiar este projeto.

- À UFRJ e ao grupo de Materiais Condutores e Energia que possibilitou a realização deste projeto.

- À profª Ana Maria Rocco e ao Felipe Augusto Moro Loureiro pela orientação e ajuda.

- Aos alunos de graduação Fernando Costa e Alexandre Sucro pela ajuda na execução do procedimento experimental.

- À aluna de doutorado Karen Vieira de Mello pela ajuda no tratamento de dados.

- À profª Leonice pelas análises de Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com transformada de Fourrier.

- À profª Verônica Calado pela disposição do equipamento de Calorimetria Exploratória Diferencial.

- À profª Maria Izabel Felizberti pelas Análises Termogravimétricas.

- À profª Mariana de Mattos pela disponibilização do equipamento de Difração de Raios-X.

- À profª Wilma Clemente pela disponibilização do equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura, e ao técnico Eliandro pela assistência prestada durante as medidas.

- Ao aluno de doutorado Marcus Vinícius David pelas imagens de Microscopia de Força Atômica.

- Ao meu pai pela ajuda na formatação deste trabalho.

- Ao meu esposo e a meus pais pelo incentivo e apoio.

PINTO, Dafne Pires. **Desenvolvimento de nanopartículas e nanocompósitos para membranas de separação de gases.** Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Resumo

No presente trabalho foram sintetizadas membranas poliméricas potencialmente aplicáveis na separação de gases O_2 e N_2, em processos de combustão na indústria do petróleo. Foram obtidas membranas nanocompósitas baseadas em poliimida (PI), PI/celulose, PI/redes de polímeros semi-interpenetrantes (semi-IPN) e nanopartículas de TiO_2, partindo da funcionalização de nanopartículas com um dos precursores da PI. Inicialmente, as nanopartículas de TiO_2 foram sintetizadas eletroquimicamente, e em seguida funcionalizadas com 4,4'-diaminodifenil éter (ODA). Então, foi induzida a reação das nanopartículas funcionalizadas com 4,4-anidrido oxidiftálico (ODPA) e/ou celulose, obtendo-se o ácido poliâmico (PAA). Este foi submetido a um tratamento térmico para gerar os nanocompósitos de PI com nanopartículas de TiO_2, com ou sem celulose (PI/TiO_2 e PI/Cel/TiO_2). As membranas semi-IPN foram obtidas através de reações de cura entre o diglicidil éter do bisfenol A (DGBA) e o PAA, em presença do agente de cura 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS), em solução com temperatura controlada. As nanopartículas foram caracterizadas por Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com transformada de Fourrier (FTIR) e Difração de Raios-X (DRX). As membranas foram caracterizadas por FTIR, DRX, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM) e Espectroscopia no Ultra-violeta/visível (UV-vis). Foi possível obter com sucesso as nanopartículas de TiO_2 por eletrossíntese seguida de tratamento térmico. Foram obtidas membranas de PI/TiO_2 e PI/Cel/TiO_2 com estabilidade dimensional, resistência térmica e dispersão de nanopartículas. As membranas semi-IPN obtidas em apenas duas concentrações foram opacas e quebradiças, provavelmente em decorrência da separação de fases. O sistema semi-IPN deve ser melhorado e testado em outras razões dos polímeros.

PINTO, Dafne Pires. **Desenvolvimento de nanopartículas e nanocompósitos para membranas de separação de gases.** Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Abstract

In this work polymeric membranes were synthesized to be applied in the separation of O_2 and N_2 gases in combustion processes in the oil industry. Nanocomposites membranes based on polyimide (PI), cellulose, semi-interpenetrating polymer network (semi-IPN) and TiO_2 were obtained, from the functionalization of the nanoparticles with the PI precursor. Initially, the TiO_2 nanoparticles were synthesized electrochemically, and then functionalized with 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA). Then, the reaction was induced by the functionalized nanoparticles with 4,4-oxydiphthalic anhydride (ODPA), and/or cellulose obtaining the polyamic acid (PAA). This was subjected to heat treatment to generate the hybrid membrane with or without cellulose (PI / TiO_2 PI/Cel/TiO_2). The semi-IPN membranes were obtained by curing reaction between the diglycidyl ether of bisphenol A (DGBA) and the PAA in the presence of the curing agent 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DDS) in solution at a controlled temperature. The synthesized electrochemically nanoparticles were characterized by Vibrational Spectroscopy Infrared Fourier transform (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). The obtained membranes were characterized by FTIR, XRD, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning electron microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM), Spectroscopy Ultra-violet / visible (UV-vis). It was possible to successfully obtain the TiO_2 nanoparticles by electrosynthesis followed by heat treatment. Membranes obtained from PI/TiO_2 and PI/Cel/TiO_2 showed dimensional stability, heat resistance and dispersion of nanoparticles. The semi-IPN membranes obtained were opaque and brittle, probably due to phase separation. Therefore, the semi-IPN system should be improved.

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura do grupo imida..... 35

Figura 2. (a) PI aromática heterocíclica e (b) PI linear. 35

Figura 3. Estrutura de Poliimida aromática com indicação dos grupos aceptores e doadores..... 35

Figura 4. O método mais utilizado para síntese de poliimidas comerciais. 37

Figura 5. Métodos de funcionalização de nanopartículas com polímeros: Fisissorção, Ligação iônica e Ligação covalente. Adaptado de Gambinossi et al. [28]. 48

Figura 6. Técnicas de funcionalização de nanopartículas com polímeros: (A)Grafiting from, (B)Grafiting to e (C) in situ. Adaptado de Gambinossi et al. [28]. 50

Figura 7. (A) Nanopartículas aglomeradas na matriz polimérica. (B) Separação das nanopartículas devido à funcionalização. Adaptado de Kango et al. [7]. 51

Figura 8. Novo mecanismo de funcionalização das nanopartículas de TiO_2 [12]..... 52

Figura 9. Interações entre nanopartículas funcionalizadas. Forças de interação coloidais (Van der Waals e eletrostática) com outras contribuições (hidratação e osmótica), presentes durante a interação de nanopartículas em suspensão. Parâmetros utilizados para cálculo DLVO: duas partículas idênticas com raio r_{core} e espessura polimérica δ, separadas por uma distância h. O raio das nanopartículas funcionalizadas é $R_H = r_{core} + \delta$. Adaptado de Gambinossi et al. [28]. 55

Figura 10. Energia de interação em função da distância de separação, entre nanopartículas funcionalizadas. [24] 56

Figura 11. Rede de dois polímeros interpenetrantes. Adaptado de Capistrano e Anjos [38]. 64

Figura 12. Esquema das sínteses simultâneas e sequenciais para obtenção de IPNs e semi-IPNs. Adaptado de Chikh et al [39]. 66

Figura 13. Redes de polímeros interpenetrantes compostas de dois polímeros representados pelas linhas laranja e azul. (a) rede de dois polímeros com ligações cruzadas; (b) polímero de retículo semi-interpenetrante 67

Figura 14. Estrutura do diglicidil éter de bisfenol A (DGBA)..... 72

Figura 15. Resina epóxi diglicidil éter do bisfenol A (DGBA). 72

Figura 16. Fórmula estrutural da DDS 73

Figura 17. Célula eletroquímica de três eletrodos empregada na síntese eletroquímica das nanopartículas de TiO_2..... 76

Figura 18. Esquema da funcionalização das nanopartículas de TiO_2... 77

Figura 19. Esquema da síntese das membranas nanocompósitas..... 78

Figura 20. Esquema de síntese das membranas nanocompósitas nas condições semi-IPN. 79

Figura 21. Espectro FTIR obtido para as nanopartículas formadas em solução (I) e para o precipitado (II)..... 84

Figura 22. Espectro FTIR obtido para as nanopartículas formadas em solução (I) e no eletrodo (II). 84

Figura 23. Padrões de difração em raios X de nanopartículas de TiO_2. 86

Figura 24. Espectro FTIR obtido para as nanopartículas de TiO_2 funcionalizadas com ODA (a). Ampliação do espectro obtido para as nanopartículas nas regiões de 3775 cm^{-1} a 2775 (b) e 1753 cm^{-1} a 846 cm^{-1}(c). 87

Figura 25. Membranas nanocompósitas de PI/TiO_2 obtidas na presença (A e B) e na ausência (C e D) de celulose. 90

Figura 26. Mecanismo de funcionalização das nanopartículas de TiO_2 com ODA..... 91

Figura 27. Esquema de funcionalização das nanopartículas de TiO_2... 92

Figura 28. Representação da nanopartícula de TiO_2 funcionalizada com ODA. 93

Figura 29. Reações de síntese da PI/TiO_2..... 93

Figura 30. Espectros FTIR obtidos para (A) PI, (B) PI/[TiO_2]=1%, (C) PI/[TiO_2]=2,5%, (D) PI/[TiO_2]=5%..... 96

Figura 31.Espectro FTIR obtido para (A) PI/Cel, (B) PI/Cel/[TiO_2]=1%, (C) PI/Cel/[TiO_2] = 2,5%, (D) PI/Cel/[TiO_2]=5% 96

Figura 32. (a) Ampliação dos espectros FTIR obtidos para as membranas de PI pura e nanocompósitas, na faixa de 1100 a 400 cm^{-1} e (b) decomposição em funções primitivas Gaussianas da banda em 721 cm^{-1} com ombro em 730 cm^{-1} presente no espectro A das membranas nanocompósitas sem celulose. (A) PI/Cel, (B) PI/Cel/[TiO_2]=1%, (C) PI/Cel/[TiO_2] = 2,5%, (D) PI/Cel/[TiO_2]=5%.. 97

Figura 33. Padrões de DRX para as membranas nanocompósitas PI/TiO_2. 99

Figura 34. Padrões de DRX para as membranas nanocompósitas de PI/Cel/TiO_2. 100

Figura 35. Curvas de DSC obtidas para as membranas nanocompósitas. 100

Figura 36. Perfil termogravimétrico das membranas nanocompósitas. 103

Figura 37. Relação do diferencial da massa por minuto (DTG) com a temperatura (ºC)..... 104

Figura 38. Espectros Uv-vis obtido para as membranas PI, PI/Cel PI/[TiO_2] e PI/Cel/[TiO_2]. 106

Figura 39. Poliimida pura (A) e com 1% (B), 2,5% (C) e 5% (D) de TiO_2. 108

Figura 40. Poliimida om celulose (A) e com 1% (B), 2,5% (C) e 5% (D) de TiO_2. 109

Figura 41. Imagens transversais das membranas de poliimida com 2,5% de TiO_2 sem (A) e com celulose (B). 109

Figura 42. Imagem AFM obtida para a membrana de PI/TiO2. 111

Figura 43. Imagem AFM da membrana PI/TiO_2 (a) e análise PSD da membrana PI/TiO_2 (b)..... 112

Figura 44. Imagens AFM topográfica (a) e de contraste de fase (b) obtidas para as membranas de PI/TiO_2. O tamanho da partícula interceptada pela linha horizontal presente na imagem topográfica (c). 113

Figura 45. Imagens AFM topográfica (a) e de contraste de fase (b) obtidas para as membranas de PI/TiO_2. O tamanho das partículas interceptadas pela linha inclinada presente na imagem topográfica (c). 114

Figura 46. Imagens AFM topográfica (a) e (c) e de contraste de fase (b) e (d) obtidas para as membranas de PI/Cel/TiO_2. Ampliação das imagens (a) e (b) em (c) e(d)..... 115

Figura 47. Espectros FTIR obtidos para as membranas sintetizadas nas condições semi-IPN. (A) PI/SI, (B) PI/SI/[TiO_2]=1%, (C) PI/SI/[TiO_2]=2,5% e (D)PI/SI/[TiO_2]=5%. 118

Figura 48. Ampliação do espectro FTIR na região de 1700 a 400 cm^{-1}. (A) PI/SI, (B) PI/SI/[TiO_2]=1%, (C) PI/SI/[TiO_2]=2,5% e (D)PI/SI/[TiO_2]=5%..... 118

Lista de Tabelas

Tabela 1. Atribuições dos picos presentes nos espectros FTIRs obtidos para as 88

Tabela 2. Atribuições das bandas presentes nos espectros FTIR das membranas nanocompósitas. 98

Tabela 3. Relação da temperatura de transição vítrea (Tg) e do ΔT_{Tg} para com as composições das amostras. 102

Tabela 4. Temperaturas iniciais e finais de (T_{id} e T_{fd}) associadas à desidratação das membranas e os valores de perda de massa (%)..... 104

Tabela 5. Temperaturas iniciais e finais de (T_{id} e T_{fd}) associadas à decomposição de componentes voláteis e valores de perda de massa (%) dos filmes nanocompósitos de PI; PI/TiO_2; PI/TiO_2/celulose; PI/celulose. 105

Tabela 6. Temperaturas iniciais e finais de (T_{id} e T_{fd}) associadas à decomposição da matriz, a temperatura máxima de decomposição (T_{max}) e às massas residuais..... 105

Tabela 7. Valores das porcentagens das áreas dos picos de degradação obtidos pelas decomposições primitivas lorenzianas das curvas de DTG. 106

Tabela 8. Atribuição dos picos relativos ao DGBA segundo Loureiro [40]. 119

Tabela 9. Atribuição dos picos relativos à fase PI/TiO_2. 120

Lista de Abreviações

(6FDA–6FpDA–DABA) – Matriz de poliimida fluorinada
(6FDA-ABP - 2,2'-bis(3,4-dicarboxifenil) dianidrido de hexafluoropropano/1,3-bis(3-aminofenoxi)benzeno
[PMDA-ODA(ES)] - 4,4'-poli (dietil éster piromelitâmico oxidifenileno)
[PMDA-ODA(PAA)] - 4,4' poli-(ácido piromelitâmico oxidifenileno)
4MPD - 2,3,5,6- tetrametil-1,4-fenilenodiamina
6FDA - 4,4- anidrido diftálico hexafluoroisoprolpilideno
6-FDA-DAM:DABA - 3,5-ácido diaminobenzóico
AFM – Microscopia de Força Atômica
APrTMOS - 3-aminopropiltrimetoxisilano
AT - N,N'-bis(4'-aminofenil)1,4-quinonadiimina
B-a - Benzoxazina 6,6'-(I-metiletilideno)bis(3,4-dihidro-3-2H-1,3-benzoxazina)
BAO - 2,5 bis-(4-aminofenil)-1,3,4-oxadiazol
BAPB - 3,3'-[1,3-fenilenobis(oxi)]bisbenzenoamina
BAPF - 9,9'-bis-(4-aminofenil) fluorina
BAPP - 2,2-bis-[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano
BAPPY - 3,3'-[2,6-piridinadilbis(oxi)]bis-benzenoamina
BMI – Bismaleimidas
BPADA – anidrido dftálico
BSAA - 4,4'-bis-anidrido ftálico(4,4'-isopropilidenodifenoxi)
BTDA - Poli(3,3',4,4'- anidrido tetra carboxílico de benzofenona)
BTDA-ABP - 3,3',4,4' dianidrido de benzofenonatetracarboxílico/1,3-bis(aminofenoxi)benzeno
DDM - 4,4'-diaminofenil metano
DDS – 4,4'-Diaminofenilsulfona
DGBA – Diglicidil éter do bisfenol A
DLS – Espalhamento dinâmico de luz
DLVO - Teoria de Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek
DMA – N,N-Dimetilacetamida
DMF - N,N-Dimetilformamida
DMMDA - 4,4'-biamino-3,3'-dimetilfenil-metano
DMSO - Dimetilsulfóxido
DRX – Difração por raios-X
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG - Curvas de termogravimetria derivada
Espectroscopia no Ultra-Violeta/visível – UV-vis
FeAc - Acetilacetonato de Ferro III
FTIR - Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com transformada de Fourrier
HDA - 1,6-hexanodiamina
IDPA - 4,4'-bis(anidrido ftálico (4,4'-isopropilidenodifenoxi))
IPN – Rede de polímeros interpenetrante
MDA - 4,4'-metilenobis(1,4-fenileno)
MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
m-PDA - m-fenileno diamina

MTMOS - Metiltrimetoxisilano
NMP – N-Metilpirrolidona
n-TiO_2/PAA - nanocompósitos de ácido poliâmico e TiO_2
ODA – 4,4'-Diaminodifenil éter
ODPA – 4,4'-Anidrido oxidftálico
PAA – Ácido poligâmico
PANI – Polianilina
PDMS – Poli(dimetilsiloxano)
PEG – Polietileno glicol
PEGSS - Polietileno glicol contendo microesferas poliméricas
PEI – Polieterimida
PEO - Poli(óxido de elileno) (PEO)
PES – Polietersulfona
PI – Poliimida
PI/ TiO_2– Compósitos de poliimida com TiO_2
PI/PANI - Poliimida-Polianilina
PI/SI – Compósito de poliimida nas condições semi-IPN
PI/SI/TiO_2 – Nanocompósito de poliimida e TiO_2 nas condições semi-IPN
PMDA - Dianidrido piromelítico
PSA - Pressure-Swing-Adsorption
PSf - Polisulfona
PTMOS – Feniltrimetilsiloxano
PVP – Polivinilpirrolidona
semi-IPN – Redes de polímeros semi-interpenetrantes
SIN - Reticulação simultânea
SIPN - Reticulação sequencial
T_g – Temperatura de transição vítrea
TGA – Análise Termogravimétrica
TMO – tetrametilsiloxano
WAXS - Espalhamento de raios-X de grandes ângulos
XPS - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

Sumário

1 Introdução 27
1.1 Funcionalização de nanopartículas inorgânicas 29
2 Objetivos 31
3 Revisão bibliográfica 33
3.1 Membranas para separação de gases 33
3.2 Membranas nanocompósitas para separação de gases 34
3.3 As Poliimidas 35
3.3.1 Propriedades da PI 37
3.3.2 Aplicação de PIs como membranas de separação de gases . 39
3.3.3 Estudos científicos de membranas de PI para separação de gases 41
3.5 Nanocompósitos poliméricos 44
3.6 Funcionalização de nanopartículas 46
3.6.1 O método de funcionalização por ligação covalente 48
3.6.2 A Físico-Química das nanopartículas funcionalizadas 52
3.7 Nanocompósitos de PIs 57
3.8 Redes de polímeros interpenetrantes 63
3.8.1 As semi-IPNs 65
3.8.2 IPNs baseadas em PIs 68
3.9 Resinas epóxi 70
3.9.1 Agentes de cura para resinas epóxi 72
3.9.2 4,4’-Diaminofenilsulfona (DDS) 73
4 Materiais e métodos 75
4.1 Síntese eletroquímica das nanopartículas de TiO_2 75
4.2 Funcionalização das nanopartículas de TiO_2 77

4.3 Síntese de membranas nanocompósitas de PI 77

4.4 Síntese das membranas nanocompósitas nas condições semi-IPN 78

4.5 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com transformada de Fourrier (FTIR) 79

4.6 Difração de raios X (DRX) 80

4.7 Análises Térmicas 80

4.8 Espectroscopia de UV-vis..... 81

4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura..... 81

4.10 Microscopia de Força Atômica 81

5 Resultados e discussões 83

5.1Síntese eletroquímica das nanopartículas de TiO_2..... 83

5.1.1 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por transformada de Fourrier 83

5.1.2 Difração de raios X..... 85

5.2 Funcionalização das nanopartículas de TiO_2 86

5.3 Síntese da membrana nanocompósita 89

5.2.1 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com transformada de Fourier 94

5.3.3 Difração de raios X..... 98

5.3.4 Análise Térmica..... 100

5.3.5 Espectro UV-vis..... 106

5.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura 107

5.3.7 Microscopia de Força Atômica 110

5.4 Síntese preliminar das membranas nanocompósitas nas membrana semi-IPN 116

6 Conclusões 121

7 Perspectivas Futuras 125

8 Referências bibliográficas 127

1 Introdução

Os gases O_2 e N_2 estão entre os *commodities* químicos mais produzidos do mundo. Em particular, o oxigênio é utilizado em vários processos da indústria química, petroquímica e metalúrgica. Uma das grandes contribuições do oxigênio enriquecido ou purificado é na indústria de geração de energia através do processo de combustão, pois possibilita o aumento da eficiência da geração de energia utilizando a mesma quantidade de combustível, devido à maior contribuição do fenômeno de combustão completa. Consequentemente, há maior geração de CO_2 purificado, o qual é mais fácil de descartar. Além disso, no processo de combustão o gás N_2, presente 79% do ar atmosférico, dificulta a combustão, levando à formação dos gases CO e NO_x, que são responsáveis pelo aumento do efeito estufa e da formação de chuva ácida. Desta forma, quanto maior a pureza do gás O_2 utilizado em processos de combustão, mais benefícios serão obtidos nos setores econômico e ambiental [1].

Os processos comerciais de separação do ar atmosférico para a produção de O_2 puro são a destilação criogênica e o método de adsorção dada pelo processo Pressure-Swing-Adsorption (PSA). Estes processos são onerosos, tendo um elevado consumo de energia, que representa cerca de 50% do custo total de produção, pelo fato do processamento envolver compressores, bombas e outros equipamentos de elevado consumo energético [1].

Neste contexto, métodos alternativos para produção de O_2 purificado têm sido bastante investigados. E os processos de separação por membranas mostram-se como alternativas atraentes [1].

Nas três últimas décadas, foram feitas otimizações significativas no desempenho de membranas poliméricas separadoras de gases e houve um grande avanço na compreensão das relações entre a estrutura, permeabilidade e seletividade destas membranas. Entretanto, essa correlação é delicada e modificações na estrutura química da membrana que levam a melhorias na permeabilidade, o fazem à custa da seletividade, ou vice-versa [2].

Adicionalmente, a flexibilidade das cadeias poliméricas das membranas é vantajosa por resultar em facilidade de processamento. Por outro lado, essa flexibilidade pode limitar a habilidade das membranas em discriminar penetrantes de tamanhos similares, causando perda de estabilidade em altas temperaturas [2]. Então,

a fabricação de membranas separadoras de gases baseadas em polímeros de cadeias rígidas é uma alternativa interessante para aplicação em altas temperaturas.

Dentre os polímeros empregados para tal aplicação, podem ser mencionados a poliimida (PI), os acetatos, a celulose, o polietileno glicol (PEG), as polisulfonas (PSf), as polietersulfonas (PES) e as polieterimidas (PEI). Em especial, as PIs aromáticas, polímeros vítreos rígidos, com propriedades químicas, mecânicas e térmicas especiais e excelentes propriedades de separação de gás, são bastante vantajosas [3].

As Poliimidas (PIs) podem ser sintetizadas por uma variedade de rotas de síntese e de materiais de partida [4]. Apresentam excelente estabilidade térmica e química em uma ampla variedade de solventes orgânicos e excelente estabilidade térmica, sendo uma matriz promissora para materiais híbridos [5,6]. Exibem propriedades mecânicas superiores, baixa expansão térmica, baixa constante dielétrica, capacidade de formar membranas super finas e seletividade O_2/N_2 [7]. São materiais adequados para separação de gases devido a sua seletividade altas em comparação com outros materiais poliméricos. Esforços foram concentrados na melhora da permeabilidade das membranas de PI desde que membranas de fibra oca de PI foram aplicadas com sucesso na indústria para separação de gás pela companhia Ube em 1985 [8]. Grande parte desses estudos foram baseados na modificação da estrutura química da PI e fizeram grande progresso na melhoria das propriedades de separação de gás da membrana baseada nesse polímero. Porém, um aumento na permeabilidade corresponde a um decréscimo na seletividade da membrana, e recentemente como melhorar a relação permeabilidade/seletividade se tornou o principal foco na pesquisa de membranas para separação de gases baseadas em PI [8].

Materiais inorgânicos híbridos ou nanocompósitos baseados em PI são utilizados porque a microestrutura que é formada pela dispersão de materiais inorgânicos em matrizes poliméricas gera propriedades mecânicas e térmicas favoráveis [9]. Compósitos de PI/nanopartículas inorgânicas não apenas exibiram forças de isolamento mais elevadas e melhor condutividade térmica, mas também melhores propriedades dielétricas e mecânicas [3]. Foi relatado também que compósitos de PI com TiO_2 (PI/TiO_2) possuem características excepcionais como transparência [5], alto índice de refração [10] e estabilidade térmica [11], devido ao

efeito sinérgico dos seus componentes. Em membranas para separação de gases, as nanopartículas de TiO_2 interagem com as cadeias poliméricas, rompendo o empacotamento destas, gerando volumes livres, e consequentemente melhorando a difusão de gás. Além disso, o TiO_2 pode interagir com os gases penetrantes, influenciando na seletividade.

Dentre os sistemas estudados, pesquisas recentes mostraram que o sistema nanocompósito formado por PI e nanopartículas de TiO_2 possui excelentes propriedades dielétricas [3]. Contrariamente aos microcompósitos poliméricos, os nanocompósitos com TiO_2 apresentam permissividade elétrica relativa mais baixa que a do polímero puro em diferentes intervalos de frequências [2]. Porém, um problema recorrente é a separação de fases entre PI e os componentes inorgânicos com o tempo, como é usual em nanocompósitos onde é realizada apenas a simples mistura de componentes. Portanto, interações fortes entre as nanopartículas e a matriz polimérica, seja através de interações físicas ou ligação covalente, são desejadas, para aumentar a homogeneidade da dispersão das nanopartículas na matriz.

1.1 Funcionalização de nanopartículas inorgânicas

A funcionalização de partículas inorgânicas com polímeros sintéticos é uma solução interessante para aumentar a interação daquelas com a matriz polimérica, evitar o problema de separação de fases, ou agregação de nanopartículas, e conservar ou melhorar as propriedades dos nanocompósitos. Por exemplo, o desenvolvimento de nanocompósitos orgânicos-inorgânicos por meio da inserção de polímeros em partículas inorgânicas ou por adição de nanopartículas modificadas em matrizes poliméricas, tem como fim produzir compósitos com melhores propriedades mecânicas entre outras. Além disso, a modificação da superfície das nanopartículas produz uma excelente integração e melhor interface entre nanopartículas e matrizes poliméricas, o que melhora a estabilidade de dispersão das nanopartículas em matrizes poliméricas.

Há vários métodos para funcionalização de nanopartículas, como inserção de surfactantes iônicos, polímeros ou quaisquer modificadores na superfície das nanopartículas que impeçam a agregação das mesmas. Os principais métodos de funcionalização de nanoparticulas com polímeros são: adsorção, ligação iônica e ligação covalente. Dentro do método de ligação covalente podem ser citados os

métodos “grafting from”, “grafiting to”, e método de síntese direto ou “in situ”. Um método recente reportado por Peyravi et al. [12] consiste em funcionalizar nanopartículas de TiO_2 com um precursor da matriz polimérica.

Além dos nanocompósitos estudados na literatura, as redes de polímeros interpenetrantes (IPNs) podem ser uma alternativa interessante para separação de gases. As IPNs consistem em mais uma forma de combinação de dois ou mais polímeros em um sistema homogêneo, com o objetivo de melhorar as propriedades de um material, combinando características ou propriedades vantajosas de cada polímero.

As IPNs são constituídas por duas ou mais redes de polímeros que se interpenetram, porém sem que haja ligação covalente entre duas diferentes redes. Quando apenas um polímero reticula, o sistema composto por dois ou mais polímeros recebe o nome de semi-IPN. As semi-IPN são compostas de pelo menos um polímero com ligações cruzadas e um polímero linear ou ramificado. Variando-se a composição e o tipo de polímero linear ou ramificado pode-se modular a nanoestrutura do material, alterando a dimensão dos poros da membrana, o que pode ser útil na separação de gases.

Resinas epóxi, um dos materiais termorrígidos mais importantes na indústria de polímeros, podem ser empregadas em semi-IPNs na combinação adequada com outros polímeros, gerando materiais com propriedades mecânicas melhoradas. Em função da composição e da natureza do polímero linear, podem gerar sistemas a serem utilizados em membranas flexíveis e com estabilidade dimensional.

Em especial, a combinação de resina epóxi com PIs aromáticas pode resultar em membranas com excelente estabilidade dimensional, estabilidade térmica e resistência mecânica, propriedades necessárias em materiais para membranas de separação de gases para processos de combustão na indústria do Petróleo.

Além disso, a combinação de resinas epóxi com sistemas poliméricos nanocompósitos pode resultar em melhora das propriedades mecânicas e térmicas.

2 Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização química, térmica e morfológica de membranas nanocompósitas baseadas em PI e nanopartículas de TiO_2, que serão aplicadas em separação de gases na indústria do petróleo. As membranas foram obtidas a partir de um novo método de funcionalização de nanopartículas e polimerização a partir destas. Adicionalmente, também foi pretendido um estudo exploratório sobre a obtenção de membranas semi-IPN empregando-se resina epóxi e o nanocompósito estudado.

3 Revisão bibliográfica

3.1 Membranas para separação de gases

A separação de misturas gasosas como ar, gás natural e olefina/parafina é de grande importância na indústria química e petroquímica [13]. Por este processo é possível obter o ar enriquecido em O_2, que é requerido para outros processos como combustão de gás natural, gaseificação e liquefação do carvão, produção de peróxidos, tratamento de efluentes, soldagem e produção de vidro. A separação dos gases O_2 e N_2 representa uma das principais aplicações, dado que o N_2 constitui cerca de 70% do ar e tem grande influência nos processos de combustão, gerando subprodutos como CO e NO_x, gases responsáveis pelo efeito estufa e a formação da chuva ácida. Além disso, quanto mais puro for o oxigênio empregado nos processos industriais, mais puro será o CO_2 formado e mais fácil será o seu descarte [1]. Portanto, a separação de gases contribui para a redução de impactos ambientais.

Os processos convencionais para produção de ar enriquecido em O_2 são a destilação criogênica e o método PSA, que são técnicas de alto custo energético. Então, soluções mais viáveis economicamente têm sido pesquisadas. A separação de gás por membranas para a produção de ar enriquecido em O_2 é uma solução interessante e tem recebido bastante atenção por mais de 30 anos [1]. Esta tecnologia é vantajosa devido ao custo menor, maior eficiência energética e simplicidade de equipamento.

Polímeros são comumente empregados para a fabricação de membranas para separação de gases, devido ao seus baixos custos e facilidade de processamento em diversas configurações [13].

Os polímeros vítreos são muitas vezes empregados, por causa de suas habilidades em discriminar moléculas de gases pelo tamanho. O PEG, as PSfs, as PESs, as PEIs, celulose, acetatos e as PIs têm sido comumente empregados como membranas separadoras de gases [14,15]. Em especial, a Matrimid® 5218 (MI), um tipo de PI utilizado comercialmente, é termicamente estável, tem boas propriedades mecânicas, permeabilidade e seletividade gasosas. Este material já foi utilizado várias vezes para síntese de membranas e caracterizado [14].

Porém, os polímeros puros não têm todas as propriedades necessárias para aplicação como membranas separadoras de gases. Por exemplo, polímeros com altas permeabilidades gasosas possuem menor seletividade, e materiais com resistência química e à plastificação são muito caros e difíceis de processar. Este fato impulsionou o desenvolvimento de compósitos [14].

Para uma separação de gases eficiente, é necessário que os materiais constituintes da membrana apresentem alta permeabilidade e seletividade gasosas, além de resistência química e mecânica e estabilidade térmica. E as membranas obtidas de polímeros puros também resultam em membranas com uma relação inadequada de seletividade e permeabilidade. Por exemplo, uma alta permeabilidade não está relacionada com uma alta seletividade, o que limita a aplicação destas membranas na separação de gases [16]. E a síntese de membranas poliméricas com compostos inorgânicos dispersos em escala nano surgiu como uma provável solução para esta limitação.

3.2 Membranas nanocompósitas para separação de gases

A utilização de materiais nanocompósitos contendo compostos inorgânicos dispersos em nanoescala é uma alternativa interessante para otimização de membranas separadoras de gases. Por exemplo, muitas membranas nanocompósitas, em comparação com as membranas puras, mostram permeabilidades gasosas muito mais elevadas e seletividades gasosas maiores ou similares [2]. E melhorar esta relação ainda é um desafio e promessa neste campo.

Os materiais nanocompósitos podem combinar as vantagens de cada material como flexibilidade e processabilidade dos polímeros, seletividade e estabilidade térmica das nanopartículas inorgânicas. E a funcionalização de nanopartículas, além de melhorar a dispersão das mesmas, melhora a absorção e o transporte dos gases penetrantes, resultando em melhor seletividade e permeabilidade.

Para manipular a estrutura da membrana, visando às características desejadas, é necessário controlar o grau de reticulação da matriz polimérica, ou os tipos de ligações entre a matriz polimérica e as fases inorgânicas, no material nanocompósito [2].

Com base nesta abordagem, vários trabalhos na literatura relataram a utilização de filmes híbridos de PI com compostos inorgânicos nanoestruturados, para

obtenção de membranas separadoras de gases com propriedades termomecânicas e de separação de gases melhoradas.

3.3 As Poliimidas

As PIs são caracterizadas pela presença do grupo imida na estrutura da cadeia polimérica. Podem adotar duas formas de acordo com a conformação da cadeia: lineares ou aromáticas heterocíclicas. A estrutura do grupo imida e as diferentes conformações de cadeia das PIs estão ilustrados na Figura 1 a 3.

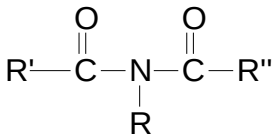


Figura 1. Estrutura do grupo imida

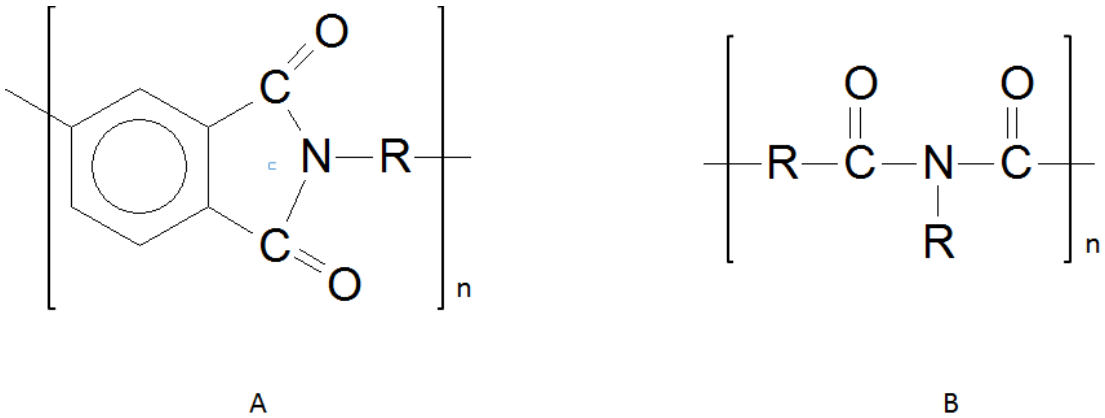


Figura 2. (a) PI aromática heterocíclica e (b) PI linear.

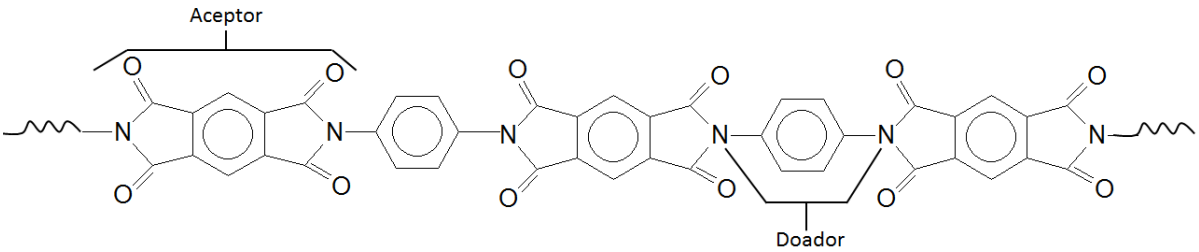


Figura 3. Estrutura de Poliimida aromática com indicação dos grupos aceptores e doadores.

Esta classe de polímeros constitui grande parte dos materiais de alto desempenho com aplicações em áreas altamente técnicas, desde a aeroespacial à microeletrônica. Podem ser aplicadas como filmes, fibras, pó, revestimentos e compósitos. As PIs e seus compósitos estão entre os materiais mais comuns da área de engenharia, com excelentes vantagens, como resistência mecânica, baixo coeficiente de expansão linear, resistência a solventes químicos relativamente alta, e resistência ao calor, sendo esta considerada a sua maior vantagem. As PIs são materiais ideais para aplicação como membranas para filtração de gases e nanofiltração [17,18].

O método mais comum para a síntese da PI é uma reação de duas etapas [17]. Na primeira etapa, dianidridos reagem com diaminas. Ocorre um ataque nucleofílico dos grupos amina na carbonila dos grupos anidridos resultando na formação do ácido poliâmico. Na segunda etapa, o ácido poliâmico é submetido ao tratamento térmico ou químico para formar a PI, que se torna insolúvel quando resfriada. A primeira etapa ocorre a T<50ºC em solvente aprótico como N,N-Dimetilformamida (DMF), N,N-Dimetilacetamida (DMA), Dimetilsulfóxido (DMSO), N-Metilpirrolidona (NMP) ou m-cresol. Na segunda etapa a imidização começa em aproximadamente 60ºC e vai até cerca de 300ºC. Muitas PIs avaliáveis comercialmente são formadas por este processo [17]. A Figura 4 ilustra a síntese de uma PI aromática por este método.

As primeiras PIs aromáticas foram produzidas por Marston Bogert em 1908 [19]. Em 1955, PIs aromáticas de alta massa molar foram sintetizadas através de uma policondensação de dois estágios empregando dianidrido piromelítico e diaminas [19]. Desde então, o interesse nessa classe de polímeros vem crescendo notavelmente devido à resistência termo-oxidativa, propriedades elétricas únicas, e outras propriedades já citadas previamente [19].

PIs completamente aromáticas tem cadeias rígidas e fortes interações intercadeia, o que resulta em polímeros com pobre solubilidade e difícil fusão. Estas características são resultado de grupos polares altamente simétricos. Fortes interações originam-se da formação de complexos de transferência de carga intra e intercadeia e da polarização eletrônica. A formação do complexo de transferência de cargas e a polarização eletrônica são suportados pelas fortes características aceptoras de elétrons dos grupos imida e pelas características doadoras de elétrons dos segmentos de amina [15].

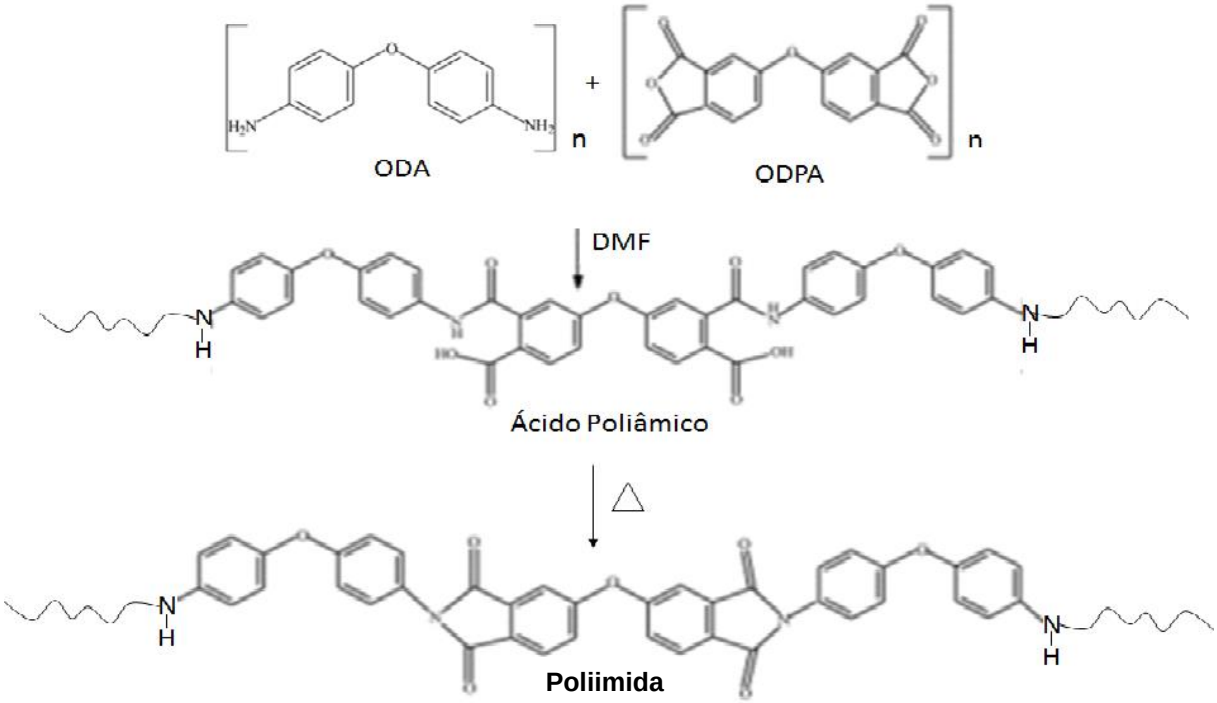


Figura 4. O método mais utilizado para síntese de poliimidas comerciais.

3.3.1 Propriedades da PI

Alguns exemplos de aplicação de PIs são adesivos de alta temperatura para serem utilizados em dispositivos microeletrônicos e membranas de alto desempenho. As propriedades físicas da poliimida baseada na sua estrutura química são:

Solubilidade e resistência ao calor – A estrutura da cadeia polimérica das PIs determinam a solubilidade bem como a resistência ao calor [17]. Em geral, estes polímeros apresentam menor solubilidade e forte resistência ao calor, que pode ser resultado das ligações imida, de um empacotamento apertado ou ligações intermoleculares parciais cruzadas formadas durante o processo. PIs preparadas via imidização térmica ainda têm menor solubilidade em relação àquelas preparadas via imidização química [19]. As ligações de imida são resistentes a solventes comuns e a óleos, fazendo das PIs materiais com difícil processamento. Uma forma de resolver isso é a diluição da estrutura com outras estruturas menos estáveis. Desta forma, o polímero perde alguma resistência ao calor porém se torna mais solúvel e processável [17].

Propriedades térmicas – A análise térmica gravimétrica mostra boa estabilidade térmica para PIs aromáticas [19]. A rigidez destes materiais é devido à combinação das estruturas de imida com estruturas aromáticas, o que também resulta em polímeros com temperaturas de transição vítrea (T_gs) bastante altas, entre 280ºC a 400ºC [17]. Em geral, PIs são estáveis até 440°C em atmosfera de nitrogênio [19].

As PIs contendo unidades aromáticas heterocíclicas, não coplanares ou aromáticas rígidas, apresentam resistência ao calor e T_gs elevadas. Contudo, as PIs que contém ligações flexíveis como unidades de éter mostram menores T_gs. Anéis de piridina aumentam a simetria e a aromaticidade do polímero e aumentam a estabilidade química e térmica. Adicionalmente, anéis de piridina auxiliam o polímero a reter suas propriedades mecânicas a altas temperaturas [19].

Propriedades mecânicas – As propriedades mecânicas das PIs são influenciadas por muitos fatores como a estrutura química, viscosidade, massa molar, procedimento de síntese, histórico de aquecimento, e o método de determinação da propriedade. Porém não há nenhuma regra clara para o desempenho das propriedades mecânicas das PIs. É provável que as diferenças nas propriedades mecânicas sejam ocultadas por grandes incertezas experimentais. Geralmente, as PIs apresentam valores de módulos entre 1,5 a 3,0 GPa e de resistência à tração na faixa de 70 a 100 MPa. Contudo, o alongamento de ruptura vai de 2% até 15%, dependendo da estrutura química. As PIs contendo unidades flexíveis como acoplamento de éter e isopropilideno, na cadeia principal exibem maior alongamento. Adicionalmente, PIs amorfas, não coplanares e assimétricas geralmente apresentam maior alongamento. É uma regra geral, mas não absoluta: os polímeros com altos módulos mecânicos apresentam menor alongamento [19].

Propriedades óticas e elétricas – As PIs apresentam coloração forte, desde o amarelo até o vermelho escuro, devido à transferência de carga entre a parte doadora das diaminas e a parte aceptora do dianidrido. A cor da PI também pode ser alterada através da adição de grupos eletrofílicos, na parte do dianidrido e através da utilização de diaminas e dianidridos alifáticos. Estas modificações reduzem as interações de transferência de carga, o que gera um polímero solúvel e transparente [19].

Adicionalmente, a aromaticidade de alguns grupos e a deficiência eletrônica das ligações imida garantem uma boa estabilidade oxidativa para estes polímeros [17].

As PIs aromáticas têm excelente estabilidade térmica, resistência química, e propriedades mecânicas e eletrônicas. Têm sido amplamente utilizadas como matrizes para compósitos avançados de alta performance, filmes finos em aplicações eletrônicas, adesivos estruturais e selantes, isolantes para revestimentos de fios de aeronaves e membranas para separação de gases. Têm sido utilizadas também em fotoresistores, alinhamentos de cristais líquidos, filmes Langmuir-Blodgett, deposições de fase gasosa, dispositivos eletroluminescentes, polieletrólitos, células a combustíveis, materiais eletrocrômicos, nanomateriais, materiais poliméricos de memória [18,19].

3.3.2 Aplicação de PIs como membranas de separação de gases

Geralmente, polímeros avaliáveis comercialmente para separação de gases são vítreos, e as PIs fazem parte deste grupo, juntamente com as PSfs e acetatos de celulose [20].

As indústrias DuPont (EUA) e Ube Industries (Japão) foram pioneiras na aplicação comercial das PIs nos processos de separação de gases. A DuPont começou a desenvolver membranas para separações industriais em 1962, inicialmente para separação de hélio do gás natural. Em 1981, a Ube Industries desenvolveu e lançou a produção de Upilex-R, um material de PI que exibe alta resistência térmica e é estável em vários solventes orgânicos e vapores, como sulfeto de hidrogênio e vapor de amônia. Um objetivo principal no desenvolvimento de novas membranas poliméricas para separar gases é combinar altas permeabilidades com altas seletividades [14]. Membranas para separação de gases (N_2, H_2, CO_2 e desidratação), baseadas em PI de fibra oca da UBE America Inc (EUA), são avaliáveis comercialmente [17].

Com respeito a separação de gases por membranas, as propriedades do polímero importantes para esta aplicação são aquelas que influenciam a solubilidade e a difusividade dos compostos, desde que o transporte de gases através das membranas obedece ao modelo de transporte solução-difusão [17]. Este modelo foi

desenvolvido por Graham em 1866. De acordo com este, o processo de permeação na membrana compreende três estágios: adsorção das moléculas no lado de maior pressão da membrana, difusão das moléculas adsorvidas e dessorção destas moléculas pelo lado de menor pressão. A força diretora para a permeação é a diferença de potencial químico na espessura do material. A separação é conseguida entre diferentes moléculas devido a diferença na quantidade de material que dissolve na membrana e a taxa de difusão através da membrana. Por exemplo, dependendo do tipo de material utilizado, o oxigênio permeará através da membrana de duas a sete vezes mais rápido que nitrogênio [17].

O transporte de gás em PIs é controlado pelo tamanho de penetração, pela mobilidade de cadeia, e o tamanho e distribuição do volume livre. A mobilidade de cadeia e o volume livre das membranas são afetados pela estrutura molecular e pela interação entre a cadeia polimérica e as moléculas de gás [19].

Algumas estratégias para otimizar as membranas de PI incluem modificar estruturas moleculares de polímeros comerciais por meio de tratamento térmico, inserção de grupos laterais, reticulação e inserção de nanopartículas [3].

Numerosas estruturas de PI foram desenvolvidas na literatura variando as estruturas do monômero [3]. E muitas estruturas de PI foram propostas para serem aplicadas na separação de gás, incluindo PIs hiper-ramificadas, PIs bromadas, estruturas não-coplanares e PIs com grupos volumosos, entre outros [19].

Um modo de se obter bom desempenho da membrana com relação ao transporte de gás é fabricar uma membrana de PI assimétrica que consista de uma camada fina livre de defeitos (defeitos de superfície com menos de 1 µm) e com uma alta permeabilidade e boa seletividade de gás [19].

A habilidade de separação de gás é dependente de um mecanismo de peneiramento por tamanho. Os fatores importantes que afetam a eficiência de separação são o volume livre e a seletividade química. Portanto, a morfologia do polímero e a estruturas químicas são importantes para o desempenho de separação das membranas, assim como as propriedades térmicas [19].

3.3.3 Estudos científicos de membranas de PI para separação de gases

Há vários trabalhos na literatura científica sobre a aplicação de membranas de PI na separação de diversos gases. A estratégia dos trabalhos neste campo, é a modificação da estrutura da PI através da incorporação de monômeros, compostos inorgânicos, polímeros e outras moléculas, na estrutura da PI, buscando a otimização de suas propriedades.

Hibshman et al. [21] sintetizaram membranas de PI baseadas em organosilicatos por meio de ligação covalente destes à parte da matriz da PI fluorinada (6FDA–6FpDA–DABA), utilizando tetrametilsiloxano parcialmente hidrolisado (TMO), metiltrimetoxisilano (MTMOS) ou feniltrimetoxisilano (PTMOS). Estas membranas foram submetidas ao tratamento térmico e suas propriedades de transporte foram avaliadas empregando-se gases puros (He, O_2, N_2, CH_4, CO_2) a 35º e pressão de alimentação de 4 atm. Após o tratamento térmico, para a maioria das membranas houve um aumento da permeabilidade de 200 a 500%, enquanto a razão permeabilidade/seletividade caiu de 0 a 50%. As exceções foram as membranas híbridas de 6FDA–6FpDA–DABA-25 com 22.5% de TMOS e MTMOS, neste caso houve aumento da permeabilidade do CO_2 e da permeabilidade/seletividade de CO_2/CH_4. O aumento na permeabilidade foi atribuído a mudanças na distribuição do volume livre e maior mobilidade segmental local das extremidades da cadeia resultante da remoção da condensação sol-gel e de subprodutos resultantes da degradação polimérica.

Chatzidaki et al. [22] produziram fibras ocas de Poliimida-Polianilina (PI/PANI), por dissolução destes polímeros em NMP e spinning da solução resultante em água. As medidas de permeabilidade e seletividade foram feitas para diferentes gases (He, H_2, CH_4, CO_2, O_2 e N_2). Foram obtidas membranas com fibras ocas bem estruturadas e estáveis até 500ºC. A introdução de Polianilina (PANI) na matriz polimérica, resultou em grande melhora da permeabilidade da fibra, entre 60-600 vezes, provavelmente devido ao aumento do volume livre total em razão da inserção de moléculas menores, permitindo com que maiores quantidades de gás passassem através da membrana compósita. Menores valores para a permeabilidade/seletividade foram encontrados para as misturas binárias H_2/CH_4, He/N_2, H_2/N_2 and H_2/CO, comparado às membranas de PI pura. No entanto, eles observaram o efeito oposto para a

permeabilidade/seletividade de CH_4/CO_2 e N_2/CO_2 que foi maior para estas misturas. A razão CH_4/CO_2 é de interesse em aplicações de purificação de gás natural.

Han et al. [14] fabricaram membranas planas para separação de gases, empregando polietersulfona (PES), PI (Matrimid, MI) e a mistura destas, pelo método *spin casting*, seguido por um processo induzido por inversão de fases. Com base em um diagrama de fase ternário, a média do coeficiente de difusão, D_e, foi determinada em 8.35×10^{-5}, 10.22×10^{-5} e 3.09×10^{-5} cm^2/s para PES, PI e PES/PI (5:5), respectivamente. Todas as membranas apresentaram uma película densa ultrafina no topo. As membranas compósitas com concentração de PI entre 40 e 80% apresentaram subcamadas do tipo esponja, enquanto as membranas de PI pura mostraram subcamadas com macrovazios. A permeabilidade do gás N_2, aumentou proporcionalmente à pressão de alimentação, independente da composição da mistura. A perm-seletividade de PES/PI decresceu com o aumento da pressão [15].

Chua et al. [13] inseriram unidades termicamente lábeis como glicose, sacarose e rafinose, nas cadeias laterais da PI, e as membranas obtidas foram submetidas a tratamento térmico. Foi observado que quando as membranas modificadas são submetidas a um tratamento térmico de 200 a 400ºC, é obtido um aumento substancial na permeabilidade dos gases O_2, N_2, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_6 e C_3H_8 com seletividade moderada. Este resultado pode ser atribuído à formação de microvazios devido à degradação das unidades lábeis. Dependendo da unidade termicamente lábil inserida pode ser obtido um aumento de quatro a oito vezes na permeabilidade dos gases. As membranas mostraram boa flexibilidade, resistência à plastificação por CO_2 e excelente performance de separação de CO_2/C_2H_6 e C_3H_6/C_3H_8. A permeabilidade/seletividade para CO_2/C_2H_6 foi de 34.

Em outro estudo [3] os autores utilizaram tratamento térmico em ar e incorporação de β-CD e β-CD-ferroceno para alterar a estrutura molecular de membranas de PI, melhorando o desempenho de separação dos gases CH_4 e CO_2 e a estabilidade destas. Foi observado um incremento de 55% na seletividade CH_4/CO_2 à custa da permeabilidade para as membranas de PI tratadas a 400ºC em ar. Além disso foi obtido uma melhora em dobro na permeabilidade para as membranas contendo β- CD, tratadas em ar a 400ºC. Adicionalmente, a seletividade CH_4/CO_2 também aumentou 20%. Com a inclusão de ferroceno, a membrana exibiu um declínio na permeabilidade com um aumento na seletividade CH_4/CO_2 para 47,3 quando

submetida ao tratamento térmico. As membranas tratadas em ar mostraram maior resistência à plastificação e exibiram forte resistência mecânica.

Estes mesmos autores também obtiveram membranas de PI ligadas a acetilacetonato de Ferro III (FeAc) [23], com melhores performances de separação de gases, maior resistência à plastificação por CO_2 e boa estabilidade sob mistura de gases. Foram feitas ligações cruzadas entre a PI o FeAc, com tratamento térmico à baixa temperatura. Particularmente, não apenas a rede de ligações cruzadas foi estabelecida, mas também houve um incremento de 88% na permeabilidade para a PI/[FeAc]=6% comparado às membranas de PI puras. A melhora na permeabilidade foi resultado do aumento da solubilidade e dos coeficientes de difusão. As membranas modificadas também mostraram maior resistência à plastificação por CO_2 em testes com CO_2 puro e com a mistura binária CO_2/CH_4.

Scholes et al. [24] otimizaram membranas de poli(benzoaxol) rearranjadas termicamente, através da mistura destas com PIs que não passam pelo processo de arranjo térmico, em várias concentrações. Desta forma, é conseguido maior flexibilidade e resistência mecânica para as membranas. Os autores mostraram que a permeabilidade dos gases CO_2 e CH_4 são função da concentração da mistura, por exemplo, com o aumento das partes componentes da PI, 2,3,5,6- tetrametil-1,4-fenilenodiamina (4MPD) e 4,4- anidrido diftálico hexafluoroisoprolpilideno (6FDA), a permeabilidade dos gases diminuiu. Para CO_2, isso é devido principalmente ao decréscimo da difusividade por causa do aumento da densidade da membrana, enquanto que para CH_4 é devido a diminuição da solubilidade deste.

Eguchi et al. [20] sintetizaram membranas de PI baseadas em anidrido dftálico, diaminobenzeno e 3,5-ácido diaminobenzóico (6-FDA-DAM:DABA) (2:3), com maior resistência à plastificação, para separar CO_2 do CH_4. Foi empregado Glicidol como agente reticulante para modificar o 6-FDA-DAM:DABA, induzindo uma reação de transesterificação baseada na ligação cruzada. Eles mostraram que esta reação garante uma excelente combinação de seletividade, permeabilidade e resistência à plastificação.

Wang et al. [15] sintetizaram membranas híbridas de PI com polietileno glicol contendo microesferas poliméricas (PEGSS). Primeiramente, o PEGSS foi sintetizado por polimerização de precipitação por destilação, e então uma certa quantidade dele

foi adicionada à DMF ultrassonificada por 1 hora, então PI em pó foi adicionada à suspensão que foi agitada por 5 horas. Após a sonificação por mais de uma hora, a suspensão foi vertida em um molde de vidro e levada ao forno. A evaporação do solvente foi conduzida a 50ºC por 12 horas. Depois as membranas foram submetidas ao tratamento térmico a 80ºC por 12 horas e 120ºC por 48 horas. As membranas obtidas apresentaram maior permeabilidade a CO_2 e maiores seletividades CO_2/N_2 e CO_2/CH_4 em baixas concentrações de PEGSS. A afinidade favorável entre PEGSS e CO_2 aumentou consideravelmente a solubilidade de CO_2, e portanto a permeabilidade deste. No entanto, a permeabilidade de N_2 e CH_4 decresceram com a incorporação de PEGSS, que gerou uma via de transporte de gás tortuosa. Em particular, as membranas com 20% de PEGSS mostraram 35% de aumento na permeabilidade de CO_2 e de 104% na seletividade CO_2/N_2em comparação com a membrana de PI pura.

Além dessas propostas, outro recurso para modular as propriedades dessas membranas é formulá-las em um sistema nanocompósito de polímero e nanopartícula inorgânica.

3.5 Nanocompósitos poliméricos

A nanotecnologia tem sido aplicada para otimizar as propriedades das membranas, e assim sendo nanocompósitos poliméricos exibem melhores propriedades elétricas, mecânicas e térmicas, em relação aos materiais poliméricos tradicionais [3]. Em especial, nanocompósitos poliméricos inorgânicos têm sido investigados para serem aplicados em separação de gases e têm potencial para fornecer uma solução aos problemas relatados das membranas poliméricas, além de aplicações em vários outros campos como revestimentos protetores, catalisadores e sensores [2] e [5]. Estes materiais estão sendo bastante valorizados na produção em larga escala, com várias composições e geometrias.

Os nanocompósitos poliméricos híbridos são constituídos de duas matrizes, uma polimérica e outra inorgânica. A fase inorgânica está em nanoescala e é dispersa na fase polimérica. Devido às características especiais estruturais dos nanocompósitos inorgânicos, estes exibem características de alta ordem como transparência ótica, propriedades dielétricas, condutividade elétrica, efeitos óticos não-lineares, efeitos de confinamento quântico, compatibilidade biológica e atividade biológica. Estas características são combinadas com outras vantagens, como

processabilidade e estabilidade. Isso oferece novas possibilidades para otimizar as propriedades de separação de gases de polímeros [8].

Há dois métodos principais para fabricar materiais híbridos poliméricos e inorgânicos, que são: a síntese *in situ* e a síntese *ex situ* [7].

A síntese *in situ* consiste na fabricação dos nanocompósitos em uma etapa com geração de nanopartículas inorgânicas *in situ*, enquanto a síntese *ex situ* consiste na a incorporação de nanopartículas pré-sintetizadas em monômeros, com subsequente polimerização e formação dos nanocompósitos [7].

Estes materiais também podem ser desenvolvidos por meio da inserção de polímeros sintéticos em partículas inorgânicas ou por adição de nanopartículas modificadas em matrizes poliméricas [7].

Materiais compósitos, assim como nanocompósitos podem combinar sinergeticamente as propriedades de cada fase, por exemplo, a flexibilidade, a processabilidade e o baixo peso dos polímeros com a seletividade e a estabilidade térmica dos preenchimentos inorgânicos [2]. A incorporação de materiais inorgânicos em materiais poliméricos pode levar a melhoras em propriedades óticas, mecânicas, elétricas, magnéticas, reológicas e de retardância ao fogo. Porém, as nanopartículas têm uma forte tendência à agregação na matriz polimérica, degradando as propriedades óticas e mecânicas dos nanocompósitos [7].

Entre as nanopartículas inorgânicas, TiO_2 é um dos materiais mais estudados devido à sua vasta gama de aplicação, decorrente da versatilidade de suas propriedades fotoeletroquímicas, fotocatalíticas e super-hidrofílicas [6]. Tem sido usado em indústrias de tintas, biomedicina, dispositivos eletrônicos, engenharia ambiental e petroquímica [20]. Recentemente, foi demonstrado que nanopartículas de TiO_2 são um material multifuncional efetivo. Porém, a tendência à agregação de nanopartículas de TiO_2 e sua baixa capacidade de dispersão em solventes orgânicos podem limitar suas aplicações. E a modificação da superfície de nanopartículas com substâncias orgânicas compatibilizantes é uma forma efetiva de reduzir a energia de superfície destas e melhorar suas propriedades de dispersão em solventes orgânicos [25].

3.6 Funcionalização de nanopartículas

As nanopartículas apresentam razão área superficial/tamanho muito alta resultando em elevada energia de superfície. Essas características que a diferem e otimizam suas propriedades em relação a partículas maiores, também faz com que sejam muito instáveis, pois aumenta sua reatividade e a sua tendência a auto-agregação de forma a reduzir a sua energia superficial. Esta tendência não é vantajosa para a síntese de nanocompósitos poliméricos, porque a agregação de nanopartículas e a falta de homogeneidade na dispersão das mesmas pela matriz polimérica resultam em propriedades mecânicas e óticas inferiores ao desejado.

Esforços foram empreendidos para superar esse problema e melhorar a interação entre as nanopartículas e a matriz. Uma solução encontrada foi quebrar as partículas aglomeradas, usando um método mecânico, como a irradiação ultrassônica durante a síntese de materiais nanocompósitos. Este método foi utilizado para a dispersão de nanopartículas de SiO_2, TiO_2, e Al_2O_3. Contudo, este método é limitado devido à interação fraca entre as nanopartículas e a matriz orgânica, comparado com as interações muito fortes entre as nanopartículas individuais [26]. Outra solução é a modificação da superfície de nanopartículas também conhecida como funcionalização. A inserção de funcionalidades adequadas às superfícies das nanopartículas é a chave para garantir os benefícios da nanoescala e controlar as propriedades bulk dos materiais nanocompósitos [27].

A funcionalização de nanopartículas pode envolver moléculas poliméricas surfactantes ou outros modificadores que geram uma forte repulsão entre as primeiras [7]. Por exemplo, a funcionalização pode ser realizada utilizando moléculas poliméricas que possuem grupos quelantes e funcionais [28].

Desta forma, as nanopartículas funcionalizadas representam um grupo de materiais promissores que têm uma importância significativa em diversas áreas da ciência e da tecnologia, incluindo a separação água-óleo, processamento de alimentos, formulação farmacêutica, biomedicina, armazenamento de energia, bem como o desenvolvimento de sistemas hierárquicos complexos. A complexação entre polímeros e nanopartículas oferece uma boa plataforma para a engenharia de estruturas híbridas versáteis e com novas funcionalidades [28].

Em especial, a inserção de polímeros sintéticos à superfície de nanopartículas melhora a funcionalidade química e altera a topologia de superfície das mesmas. Como os monômeros geralmente têm um baixo peso molecular, eles podem penetrar nas partículas agregadas e reagir com os sítios ativados na superfície das nanopartículas. O volume intersticial no interior dos agregados de nanopartículas é parcialmente preenchido com cadeias macromoleculares, separando as nanopartículas. Adicionalmente, as superfícies das nanopartículas se tornam hidrofóbicas, o que é importante para a miscibilidade do preenchimento e da matriz polimérica [7].

Há uma variedade de métodos para funcionalizar nanopartículas, baseados na interação destas com moléculas orgânicas. Há três métodos principais: os métodos de adsorção, ligação iônica e ligação covalente. O primeiro método envolve uma arquitetura multidentada com uma matriz de fisiossorção, o segundo método envolve troca iônica, reações ácido-base e ligação de hidrogênio, e o terceiro método envolve a ligação covalente entre o polímero e a nanopartícula. Os dois primeiros métodos garantem bom controle da estabilidade, especialmente quando a característica dinâmica da interface é considerada uma contribuição chave para o desempenho geral. Entre estes dois, a ligação iônica é especialmente intrigante porque permite o controle tanto da estrutura quanto da dinâmica, através de uma plataforma de materiais simples e versáteis adequada para uma ampla variedade de aplicações. Nanopartículas funcionalizadas pelo método de ligação iônica exibem boa estabilidade de dispersão, devido à repulsão eletrostática entre as partículas durante a síntese e a montagem, bem como no material final. Porém, as pesquisas estão focadas principalmente no método de ligação covalente, que garante uma ligação forte e controle de estabilidade, limitando os efeitos de depleção, um dos principais problemas que favorecem a agregação das nanopartículas. As nanopartículas funcionalizadas covalentemente com polímeros são menos vulneráveis à dessorção, danos parciais ou impactos ambientais. Este último método pode ser classificado em três tipos: estratégia “grafting from”, “grafiting to”, e método de síntese direto ou “in situ” [28].

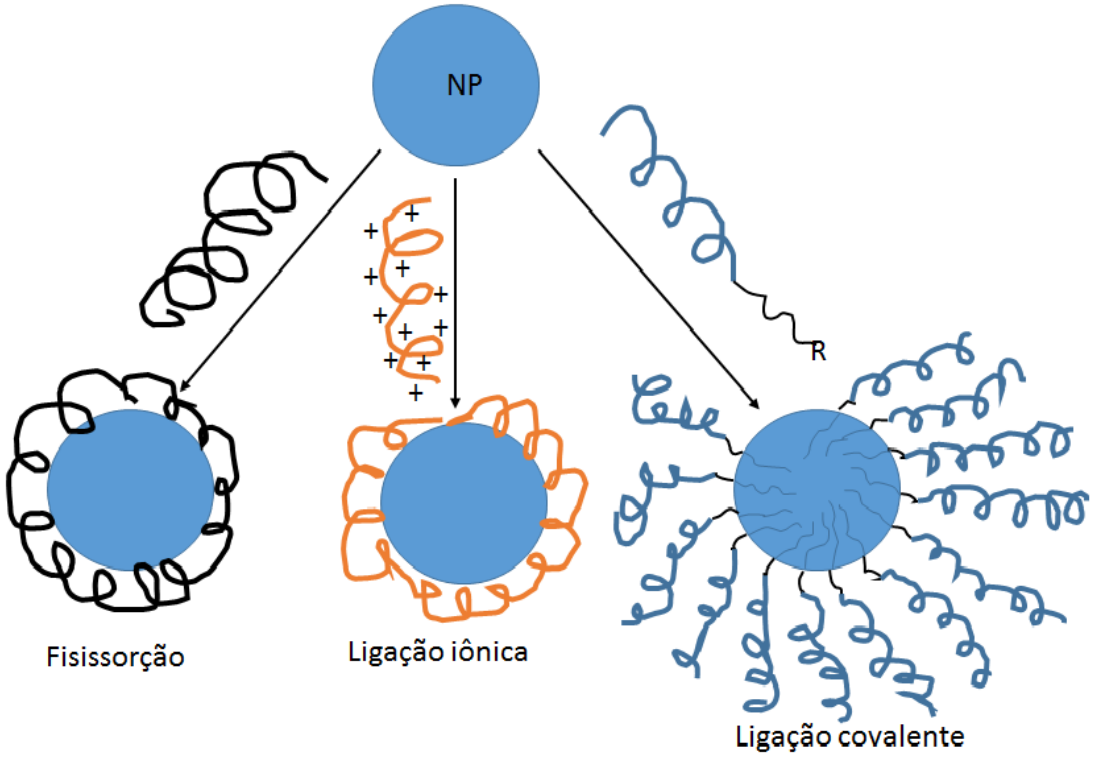


Figura 5. Métodos de funcionalização de nanopartículas com polímeros: Fisissorção, Ligação iônica e Ligação covalente. Adaptado de Gambinossi et al. [28].

3.6.1 O método de funcionalização por ligação covalente

3.6.1.1 O método "grafting-from"

No método "grafting-from", as cadeias poliméricas crescem na superfície das nanopartículas empregando técnicas de polimerização com iniciação na superfície. Em todos os casos, um iniciador é imobilizado na superfície das nanopartículas e as cadeias poliméricas crescem a partir de um ponto acessório [28].

Este método leva à formação de "escovas" de polímeros com alta densidade de empacotamento, já que o impedimento estérico é dramaticamente diminuído em virtude da presença dos iniciadores, que permite a fácil difusão dos monômeros à superfície e consequentemente a polidispersividade das cadeias poliméricas [28]. Este processo de polimerização pode incluir métodos de polimerização radicais, aniônicos e catiônicos.

Porém é geralmente mais difícil alcançar bom controle do peso molecular durante a polimerização iniciada na superfície, o oposto de quando os polímeros são sintetizados em bulk, na ausência das nanopartículas [28].

Hojjati et al. [26] empregaram este método para funcionalizar nanopartículas de TiO_2. Eles utilizaram o agente bifuncional 2-ácido {[(butilsulfanil)carboxitiol]sulfanil}propanoico, que tem um grupo carboxila disponível para se ancorar nas nanopartículas de TiO_2, e uma parte $S{=}C(SC_4H_9)$ para subsequente polimerização do ácido acrílico com a consequente formação dos nanocompósitos de ácido poliâmico e TiO_2 (n-TiO_2/PAA). Foi possível obter uma boa dispersão das nanopartículas de TiO_2 por esta abordagem.

3.6.1.2 O método “grafting to”

Este método envolve a preparação de polímeros funcionalizados na extremidade da cadeia e a subsequente ligação covalente destes à superfície de nanopartículas previamente sintetizadas. A funcionalização das “escovas” de polímeros é geralmente feita pela modificação dos grupos da extremidade das cadeias dos polímeros de interesse, tornando-os capazes de se ligar a superfícies como ouro, sílica e *quantum dots*. O revestimento é feito por um processo de troca de ligante, onde as cadeias poliméricas substituem o agente estabilizante inicial [28].

Este método permite a completa caracterização do modificador das macromoléculas antes da montagem das nanopartículas, possibilitando o controle do tamanho e as propriedades físico-químicas das nanopartículas funcionalizadas, já que a síntese ocorre de acordo com um mecanismo de polimerização padrão, sem efeitos de confinamento quântico [28].

No entanto, este método requer que as macromoléculas sejam funcionalizadas de antemão com grupos reativos que podem se ligar à superfície. A principal limitação é que a densidade superficial do polímero de interesse é relativamente baixa comparada a outros métodos, devido ao impedimento estérico que impede a aproximação dos polímeros da superfície da nanopartícula, já com revestimento relativamente cheio [28]. Portanto, é difícil a inserção na superfície de muitas cadeias poliméricas por este método, o que limita o controle do peso molecular e a polidispersividade das cadeias [26].

3.6.1.3 O método “in-situ”

Neste método os precursores das nanopartículas podem ser reduzidos por agentes redutores específicos na presença de polímeros pré-sintetizados e formar diretamente as nanopartículas de metal [28].

O polímero mais usado para revestimento de nanopartículas inorgânicas é o PEG, devido à alta estabilidade coloidal nos nanomateriais resultantes [28].

Esta técnica oferece alta flexibilidade já que as cadeias poliméricas podem ser precisamente adaptadas e suas propriedades podem ser sintonizadas antes do processo de revestimento. Além disto, este é um método que elimina as etapas de lavagem habituais necessárias em outras técnicas [28]. Porém a incapacidade das nanopartículas de atingir um tamanho acima de 10 nm e a alta polidispersividade limitam a aplicabilidade deste método [28].

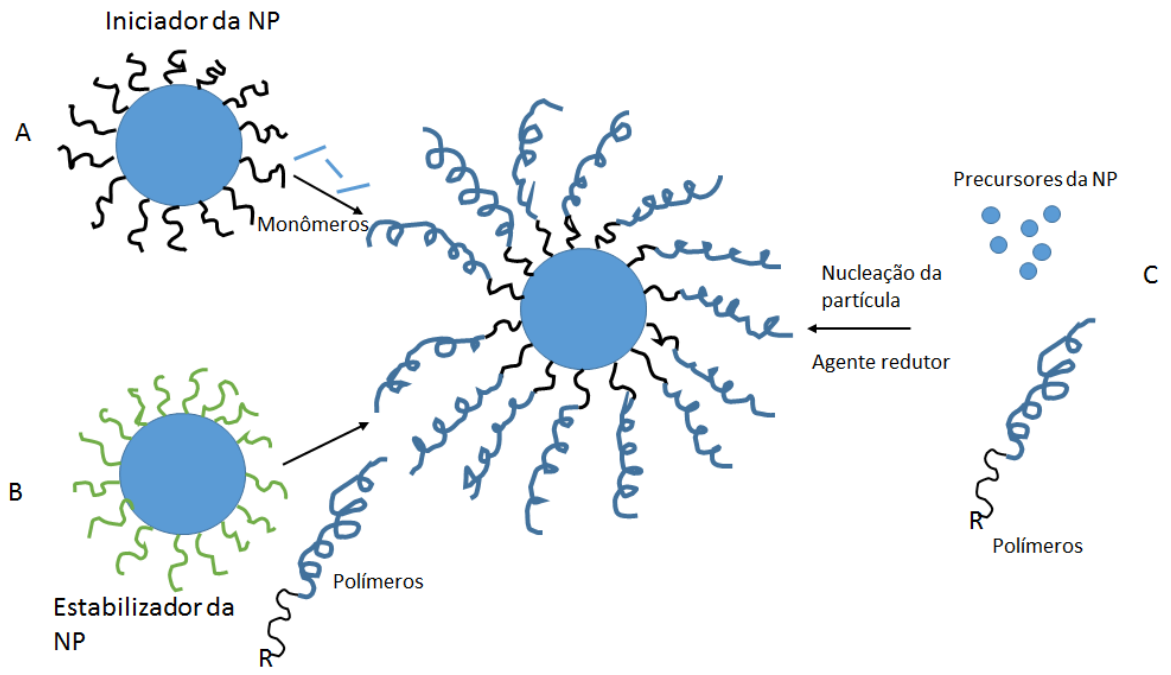


Figura 6. Técnicas de funcionalização de nanopartículas com polímeros: (A)Grafiting from, (B)Grafiting to e (C) in situ. Adaptado de Gambinossi et al. [28].

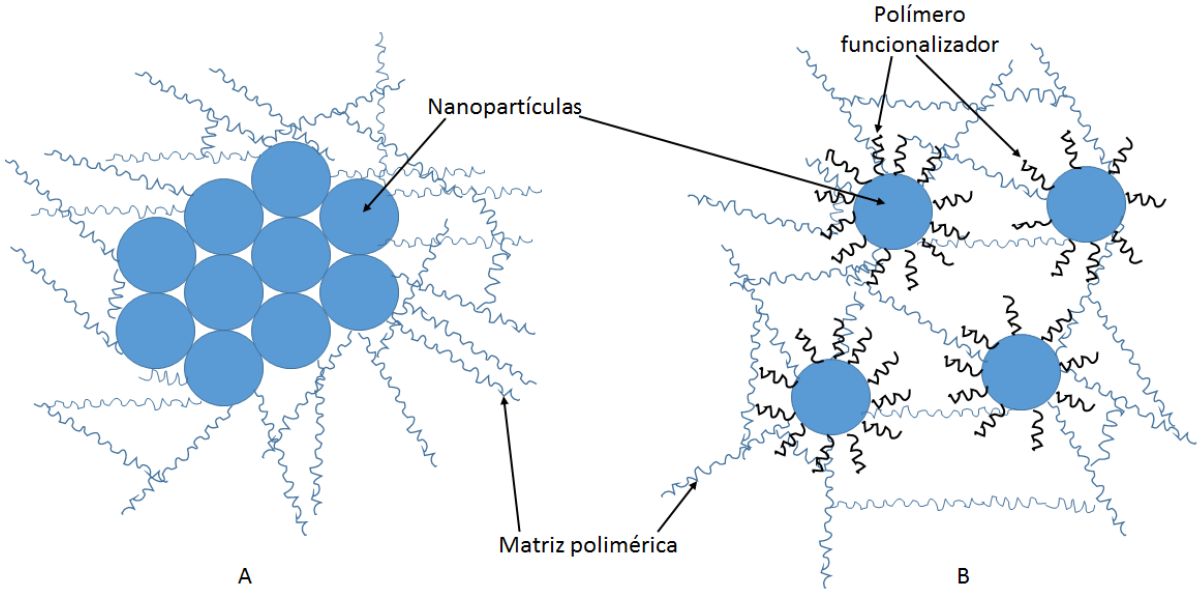


Figura 7. (A) Nanopartículas aglomeradas na matriz polimérica. (B) Separação das nanopartículas devido à funcionalização. Adaptado de Kango et al. [7].

Outro método inclui a adsorção de dispersantes poliméricos, e é um dos métodos mais simples para melhorar a dispersão de nanopartículas em sistemas aquosos. As nanopartículas hidrofílicas podem ser dispersas em solventes orgânicos altamente polares pelo uso de dispersantes poliméricos aniônicos e catiônicos. Estes dispersantes geram forças estéricas repulsivas entre as cadeias poliméricas e aumentam as cargas de superfície, o que resulta em melhor dispersão das partículas. Um exemplo de surfactantes aniônicos são os vários tipos de ácidos carboxílicos e seus sais, que são usados para dispersar muitos tipos de nanopartículas como TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 [7].

Recentemente, Peyravi et al. [12] reportaram um novo método de funcionalização de nanopartículas de TiO_2, empregando aminas precursoras da co-poliamida para obtenção de um nanocompósito para membranas de nanofiltração baseado em co-poliamidas. O mecanismo de funcionalização encontra-se na Figura 8.

Aminação das nanopartículas de TiO_2

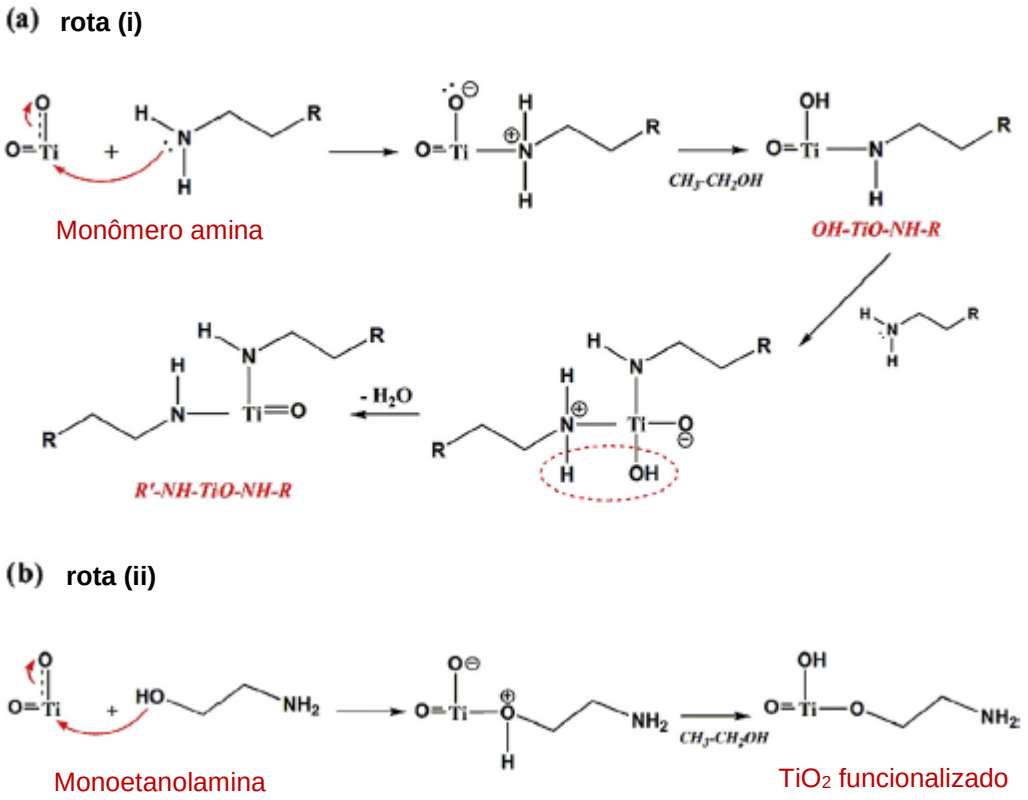


Figura 8. Novo mecanismo de funcionalização das nanopartículas de TiO_2 [12].

3.6.2 A Físico-Química das nanopartículas funcionalizadas

O fenômeno de agregação de nanopartículas, como qualquer processo de separação de fases, envolve a determinação das condições termodinâmicas, a avaliação da cinética ou dinâmica da transição de fase e finalmente, o estudo da nova fase formada. A teoria de Derjaguin –Landau – Verwey–Overbeek (DLVO) tem sido usada tradicionalmente para avaliar a agregação através do cálculo da razão de estabilidade (a razão da taxa de agregação na ausência de interações com a agregação na presença de interações) [29]. De acordo com esta teoria, a estabilidade de partículas coloidais em meios aquosos é determinada pela soma das interações de Van der Waals e interações da dupla camada elétrica [30].

A cinética de agregação e a evolução na formação dos agregados são descritas pelas equações de balanço populacional, cujas soluções fornecem a distribuição de tamanho dos agregados ao longo do tempo. Estas equações, que incluem os termos

de taxa de formação dos agregados e os termos de taxa de quebra dos agregados, têm a seguinte forma:

$$\frac{dNi}{dt} = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{i-1} \alpha ji - i\beta jiNjNi - j - \sum_{j=1}^{n} \alpha ij\beta ijNiNj - SiNi + \sum_{j=1}^{n} \Gamma ijSiNj$$

Onde N_i é u número de partículas com um dado tamanho i, t é o tempo, α_{ij} e β_{ij} são a eficiência de colisão e a frequência de partículas com diferentes tamanhos, respectivamente, S_i é a taxa de quebra e Γ_{ij} é a função de distribuição dos agregados [29].

Segundo Rozenberg e Tenne [31], as forças de interação entre as partículas são, basicamente, três tipos: interações de Van der Waals, interações da dupla camada elétrica e interações estéricas. Além dessas, forças hidrofóbicas e de solvatação também podem contribuir.

Força de Van der Waals - A força de Van der Waals (F_{VdW}) entre duas partículas idênticas de raio R e separação D (D < 10-100 nm) pode ser descrita pela equação de Hamaker: $F_{VdW} = \frac{AR}{12D^{12}}$, onde A é a constante de Hamaker, uma propriedade do material e do ambiente. Como A é positivo, as interações de Van der Waals são sempre atrativas.

Interações da dupla camada elétrica - Partes carregadas são atraídas por interfaces carregadas opostamente, e em muitos casos, formam uma camada difusa próximo à superfície. O decaimento do potencial eletrostático (Ψ), como função da separação de uma superfície plana (h), é dado por:$\Psi = \Psi_0 e^{\frac{-h}{kd}}$. O comprimento do decaimento é dado pelo inverso do parâmetro de Debye–Hückel (k_d), que é a espessura da dupla camada elétrica. O valor de k_d é proporcional a $(\sum Z_i^2 C_i)^{-1/2}$, onde Z_i é as cargas dos contra-íons,C_i a concentração destes e Ψ_0 o potencial de superfície ou potencial zeta.

Interações estéricas - Quando polímeros adsorvem em uma superfície, eles geralmente não permanecem planos. Normalmente, algumas partes são adsorvidas na superfície enquanto outras se estendem da superfície ao meio. Quando duas camadas poliméricas se sobrepõem à distância de colisão entre duas partículas,

ocorre uma repulsão das moléculas e um aumento na pressão osmótica. E para um polímero fornecer forte repulsão entre duas superfícies que se aproximam, uma pequena porção da molécula deve estar hermeticamente adsorvida na superfície de nanopartículas, enquanto a maior parte da cadeia deve se estender longe da superfície. Este é o efeito estérico. Quando duas camadas de copolímeros se sobrepõem, a força de interação estérica pode ser descrita por: $F(D) = \frac{\beta kT}{s^3}\left[\left(\frac{2\delta}{D}\right)^{9/4}\left(\frac{D}{2\delta}\right)^{3/4}\right]$, onde D é a separação entre as superfícies, δ a espessura da cadeia polimérica, k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, s a separação entre as extremidades das cadeias poliméricas ligadas à superfície e β um parâmetro de ajustamento. O primeiro termo corresponde à pressão osmótica do polímero, o segundo termo ao estiramento da cadeia polimérica partindo de suas conformações mais estáveis.

Segundo Gambinossi et al. [28], a energia potencial de interação das nanopartículas é definida por: $ø(h) = ø_{VdW}(h) + ø_{eletrostática}(h) + ø_{hidratação}(h) + ø_{osmótico}(h)$. Onde $ø_{VdW}(h)$ é o potencial de Van der Waals, $ø_{eletrostático}(h)$ o potencial eletrostático, $ø_{hidratação}(h)$ o potencial de hidratação e $ø_{osmótico}(h)$ o potencial osmótico. Esta é a expressão da teoria DLVO, com o acréscimo de dois termos: $ø_{hidratação}(h)$ e $ø_{osmótico}(h)$. A Figura 8 ilustra o esquema segundo esta aproximação.

A modificação de superfície das nanopartículas causa uma mudança nas propriedades que regulam a agregação e o fenômeno de deposição, como o potencial zeta, distância mínima interpartículas, limitada pelas camadas adsorvidas e outras formas de energias de interação não-DLVO [29].

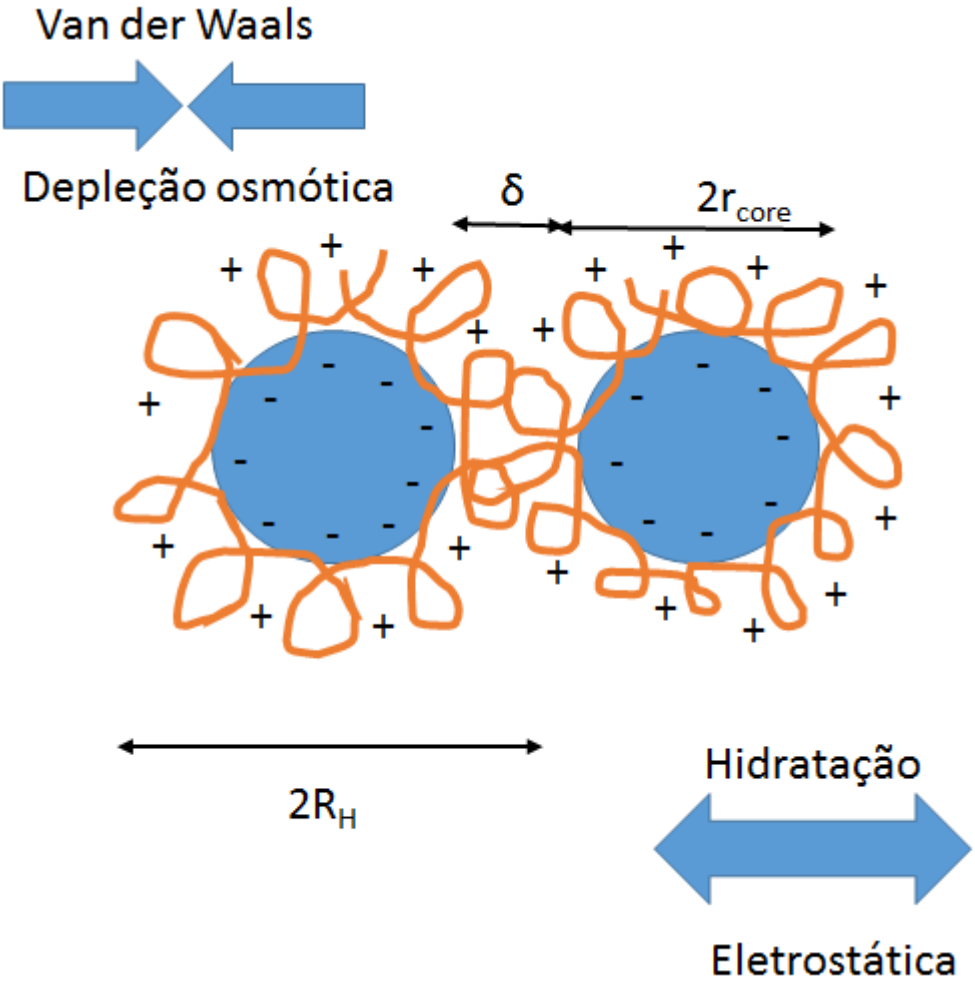


Figura 9. Interações entre nanopartículas funcionalizadas. Forças de interação coloidais (Van der Waals e eletrostática) com outras contribuições (hidratação e osmótica), presentes durante a interação de nanopartículas em suspensão. Parâmetros utilizados para cálculo DLVO: duas partículas idênticas com raio r_{core} e espessura polimérica δ, separadas por uma distância h. O raio das nanopartículas funcionalizadas é $R_H = r_{core} + \delta$. Adaptado de Gambinossi et al. [28].

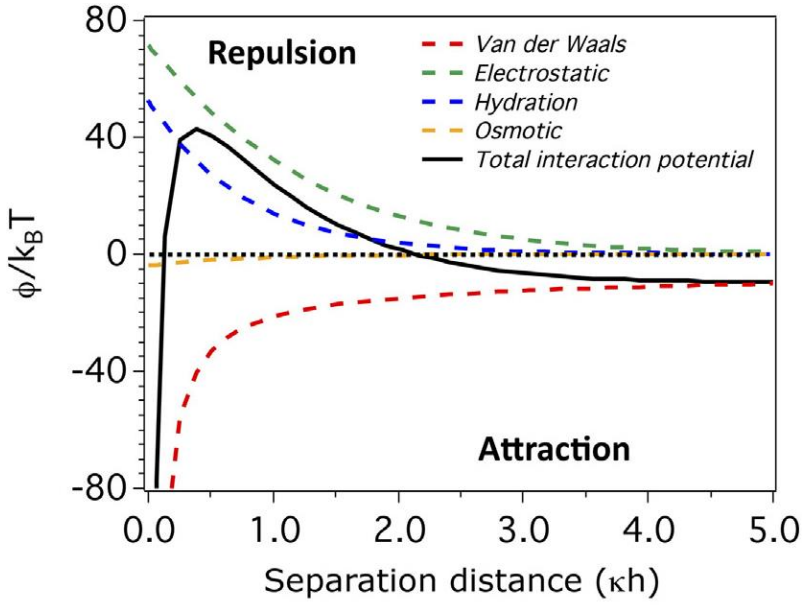


Figura 10. Energia de interação em função da distância de separação, entre nanopartículas funcionalizadas. [24]

A estabilização da dispersão de partículas necessita de uma barreira de energia que previne a aproximação onde a atração de Van der Waals é forte. Dois métodos para a estabilização destas suspensões podem ser utilizados. O primeiro é baseado na estabilização eletrostática, na separação de cargas e formação de dupla camada elétrica em meio aquoso. A dupla camada elétrica é caracterizada por uma carga de superfície que é compensada por uma distribuição desigual de contra e co-íons. Quando duas partículas se aproximam a uma distância menor que o dobro da espessura da dupla camada elétrica, ocorre repulsão já que neste caso as duplas camadas elétricas não podem ser totalmente desenvolvidas e o rastreio das cargas de superfície não é completo. A magnitude de repulsão depende do potencial do potencial zeta, da concentração do eletrólito e da valência. Em baixas concentrações de eletrólito, as duplas camadas são estendidas e as energias repulsivas em distância intermediária se tornam maior que a atração de Van der Waals, produzindo a barreira de energia que previne a aproximação das moléculas. A carga na superfície das partículas pode ser conseguida pela adição de grupos carregados ou surfactantes iônicos. Infelizmente, este mecanismo de estabilização raramente é suficiente, pois na maioria das aplicações são utilizadas altas concentrações de eletrólitos. Além disso, os surfactantes iônicos de baixa massa molar nem sempre adsorvem

fortemente na superfície da partícula e podem sofrer dessorção rapidamente com a aproximação de outra partícula [31].

A outra alternativa é utilizar surfactantes não-iônicos que podem tolerar altas concentrações de eletrólitos. No entanto, assim como os surfactantes iônicos, os surfactantes não-iônicos raramente podem ser fortemente adsorvidos na superfície das partículas. Então, o procedimento mais efetivo para a estabilização das dispersões de nanopartículas é utilizar polímeros ativos na superfície, ou surfactantes poliméricos,que adsorvem fortemente na superfície. A alta energia de adsorção é atribuída à forte interação de Van der Waals entre a superfície e os monômeros da cadeia polimérica. A energia de adsorção total por molécula deve compensar a perda de entropia configuracional dos polímeros adsorvidos [30]. Em outros casos, homopolímeros podem se ligar à superfície por interações específicas, como ligação de Hidrogênio [29]. E desde que nenhuma carga iônica está presente nestes casos, é possível utilizar poli(óxido de elileno) (PEO) ou polivinilpirrolidona (PVP) em altas concentrações de eletrólitos e altas temperaturas para adsorção em sílica. Este é o segundo mecanismo de estabilização, conhecido como estabilização estérica [30].

Segundo Rozenberg e Tenner [31], três principais interações podem ser consideradas para a adsorção de moléculas poliméricas neutras em uma superfície sólida: a interação entre as moléculas de solvente deslocadas pelos segmentos poliméricos adsorvidos; a interação entre as cadeias poliméricas e as moléculas de solvente; e a interação entre o polímero e a superfície. Porém, uma das considerações mas importantes é a conformação das moléculas poliméricas na interface.

A redução na entropia das cadeias poliméricas à medida em que estas se aproximam da superfície deve ser compensada pela energia de adsorção entre os segmentos e a superfície [31].

3.7 Nanocompósitos de PIs

As propriedades físicas das PIs podem ser otimizadas por adição de nanopartículas na matriz polimérica. Nas décadas passadas, materiais de PI reforçados com partículas como TiO_2, óxido de grafeno, SiO_2, nanotubo de carbono, argila, nanofibra de carbono, nanotubo de silicato, nanocone de carbono, Al_2O_3, foram preparados e estudados para que se pudesse descobrir uma forma de melhorar a

resistência mecânica, a estabilidade térmica e outras propriedades destes materiais [32]. Com base, nisso será feita uma revisão dos trabalhos dos últimos 12 anos com enfoque na utilização de nanopartículas de TiO_2 para otimização dos materiais baseados em PI.

Kong et al. [8] sintetizaram materiais nanocompósitos baseados em TiO_2 e PI derivada de HQDPA e DMMDA para separação de gases H_2 e O_2. Eles misturaram sol de TiO_2, derivado da hidrólise de $Ti(OBu)_4$ em NMP, e solução de PI por 24 horas. A mistura obtida foi filtrada e espalhada em uma placa de vidro, com espessura pré-determinada. E depois da secagem a 40ºC, as membranas compósitas de PI/TiO_2 foram formadas. A preparação otimizada do sol de TiO_2 e o método empregado para a mistura permitiram que a concentração de TiO_2 no compósito obtido alcançasse próximo de 40 % w/w. Houve fortes interações entre a fase de TiO_2 e a fase de PI. A alta concentração de TiO_2 no nanocompósito de PI/[TiO_2] resultou em melhores performances de separação de gás, comparado à membrana de PI pura.

Chiang e Whang. [33] fabricaram nanocompósitos de PI/TiO_2, empregando 2,5 bis-(4-aminofenil)-1,3,4-oxadiazol (BAO) e ODPA, por um método sol-gel in situ. Primeiramente o BAO foi dissolvido em DMF, e em seguida o ODPA foi adicionado à mistura em cinco porções no total de 15%w/w, e o sistema foi submetido à agitação por 2 horas à temperatura ambiente, gerando o PAA. E então, quantidades desejadas de $Ti(OEt)_4$ e acetilacetona foram adicionados pouco a pouco na solução de PAA com agitação vigorosa. A agitação foi mantida por 12 horas. A solução híbrida foi cozida a 70ºC por 10 minutos e então submetida ao tratamento térmico a 100, 150, 200 e 300ºC por uma hora cada. Os filmes obtidos apresentaram transparência com TiO_2 na concentração de até 40 % w/w. As análises DRX mostraram regularidade intermolecular para os filmes de PI pura, porém com a introdução das nanopartículas de TiO_2 a estrutura intermolecular se tornou irregular. As análises em FTIR e DRX confirmaram a formação de TiO_2 na matriz de PI. O teor de Ti na superfície foi muito menor de que a quantidade teórica bulk em todos os filmes híbridos. A razão do primeiro para os últimos aumenta com a quantidade de TiO_2 e estabiliza em concentrações de ≥ 20 % w/w. As imagens de TEM, mostraram que a fase TiO_2 estava bem dispersa na matriz polimérica. O tamanho desta fase aumentou de 10 a 40 nm na faixa de concentração de TiO_2 entre 5-30 % w/w.

Tsai et al. [5] também obtiveram nanocompósitos de PI/TiO_2 pela técnica sol-gel. Eles misturaram [4,4'-bis(anidrido ftálico (4,4'-isopropilidenodifenoxi)] (IDPA), 4,4'-diaminofenil éter (ODA) e 3-aminopropiltrimetoxisilano (APrTMOS) em temperatura ambiente para formar o ácido poligâmico (PAA). Em seguida, adicionaram tetraetilortotitanato ($Ti(OEt)_4$) e acetilacetona (empregado como agente quelante) ao PAA. Após a imidização em altas temperaturas, foram obtidos os filmes híbridos de PI/TiO_2, com diferentes comprimentos de cadeia, transparentes e flexíveis. Em comparação com a PI pura, os filmes híbridos obtidos de APrTMOS tiveram maior capacidade para formar materiais com maiores concentrações de titânia. As imagens de MET mostraram que o tamanho das partículas de titânia decresce com o aumento da quantidade de APrTMOS. Foi demonstrado também que a temperatura de decomposição térmica (T_d) de 5% acontece na faixa de 400º a 540ºC. As análises de dinâmica e mecânica térmica mostraram um aumento sistemático da temperatura de transição vítrea (T_g).

Soroko e Livingston [34] sintetizaram com sucesso membranas nanocompósitas quimicamente reticuladas para nanofiltração em solventes orgânicos fortes, por inversão de fases. As nanopartículas de TiO_2, em concentrações de até 10 % w/w foram dispersas na mistura dos solventes DMF e 1,4-dioxano. PI em várias concentrações foi dissolvida à temperatura ambiente na mistura, para formar as soluções de polímeros. Após a dissolução completa, as soluções foram colocadas em banho ultrassônico por 5 horas para evitar a aglomeração de nanopartículas, e deixadas em repouso durante à noite para soltar as bolhas de gás antes da formação da membrana. A seguir as soluções foram colocadas em placa de vidro ou polipropileno e submetidas a evaporação por 20 s, e em seguida imersas em um banho de coagulação com água a 20ºC. Subsequentemente, as membranas foram colocadas em banho com isopropanol para remover qualquer resíduo de água. Para a reticulação, as membranas foram transferidas do isopropanol para a solução reticulante de 1,6-hexanodiamina (HDA) em isopropanol. Então, a membrana foi rinsada com isopropanol para a remoção de HDA residual. Finalmente, as membranas foram mantidas em uma solução condicionante composta de polietilenoglicol 400/isopropanol, durante à noite. Então, as membranas obtidas foram secas em ar para remover o solvente dos poros. A presença das nanopartículas foi confirmada por um pico característico de TiO_2 nos padrões das medidas de espalhamento de raios X

de grandes ângulos (WAXS). As imagens MEV mostraram mudanças drásticas na morfologia das membranas nanocompósitas comparado com as membranas de referência. Macrovazios presentes nas membranas de referência foram suprimidos pelo aumento da concentração de TiO_2 e, eventualmente desapareceram em concentrações superiores a 3 % w/w. O decréscimo do ângulo de contato da água e um aumento no fluxo de etanol indicaram que a hidrofilicidade aumentou em função do aumento da concentração de nanopartículas. Adicionalmente, a presença de TiO_2 melhorou a resistência de compactação das membranas, enquanto a rejeição e o fluxo estacionário foram quase inalterados.

Weng et al. [35] apresentaram um primeiro estudo de síntese de nanocompósitos híbridos de séries eletroativas de PI/TiO_2 contendo segmentos conjugados de trímeros de anilina e nanopartículas de TiO_2 com 10 nm de diâmetro, para serem aplicados na proteção contra corrosão. N,N'-bis(4'-aminofenil)1,4-quinonadiimina (AT) foi dissolvida em DMAc com agitação por 30 minutos. Em seguida, uma quantidade calculada de $Ti(OBu)_4$ com acetilacetona foi adicionada aos poucos na solução previamente preparada com agitação vigorosa, por 1 hora a temperatura ambiente. Para a preparação de PAA, 4,4'-bis-anidrido ftálico(4,4'-isopropilidenodifenoxi) (BSAA) foi adicionado e reagido à temperatura ambiente em atmosfera de nitrogênio. Após 2 horas, a solução de PAA foi colocada em substrato de vidro seguido por imidização a 60ºC por 3 horas, 100ºC por 1 hora, 200ºC por 1 hora e 250ºC por 4 horas para gerar as séries dos nanocompósitos eletroativos. Uma alta concentração de TiO_2 resultou num efeito de melhor proteção contra a corrosão em eletrodo de aço laminado a frio, com base em medidas sequenciais da corrosão eletroquímica em eletrólito de NaCl 5 % w/w.

Yu et al. [11] prepararam filmes híbridos de PI/TiO_2 usando poli(3,3',4,4'-anidrido tetra carboxílico de benzofenona) (BTDA), ODA e TiO_2 nanocristalino. BTDA foi adicionado a 30 ml de 1-metil-2-pirrolidinona (NMP). Após agitação de 20 minutos, uma quantidade específica de ODA foi adicionada e a solução foi mantida em agitação por mais 4 horas, enquanto o APrTMOS foi adicionado aos poucos. A razão das misturas foi de 3:2:2 para BTDA/ODA/APrTMOS. Então, foi obtido o PAA ligado acoplado ao APrTMOS. Esta solução foi suplementada com várias quantidades de $Ti(OBu)_4$, água e acetilacetona para preparação das soluções precursoras dos nanocompósitos e mantida em agitação por 24 horas. A solução híbrida de ácido

poliâmico foi revestida em uma lâmina de silício a 3000 rpm por 30 segundos. O filme obtido foi cozido a 60ºC por 20 minutos para evaporação parcial do solvente, e então submetido ao tratamento térmico a 100 °C, 150 °C, e 300 °C por 20 minutos cada, seguido por 400ºC em atmosfera de nitrogênio por 2 horas. As análises FTIR confirmaram a formação de PI e a fase de TiO_2. As análises térmicas indicaram que a temperatura de decomposição acontece entre 455–532 °C, mostrando que a adição de TiO_2 aumenta a temperatura de transição vítrea (Tg) dos filmes híbridos. Os resultados das análises de difração por raios X (DRX) mostraram a formação de domínios de TiO_2 nanocristalinos na faixa de 8–11 nm. As análises de AFM, MEV, MET e DRX evidenciaram a formação da fase de TiO_2 bem dispersa. Houve um aumento de 1,657 a 1,958 no índice de refração dos filmes à medida em que a concentração de TiO_2 subiu até 90 % w/w. As análises de UV-vis aferiram o comprimento de onda de corte na faixa de 288–357 nm. Estes materiais foram utilizados para desenvolver um revestimento antirreflexivo em substrato de vidro. A transparência a 550 nm ultrapassou 90% para revestimentos com F-siloxano e sílica porosa.

Lu et al. [9] sintetizaram dois tipos de filmes híbridos pelo método *in situ* e sol gel. O PAA foi sintetizado utilizando ODPA, 2,2-bis-[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano (BAPP) ou ODA e uma quantidade adequada de DMF como solvente. Então, uma mistura de tetraetilortotitanato ($Ti(OEt)_4$) e acetilacetona, com razão molar de 1:4 foi adicionada à solução de PAA, que foi misturada continuamente. O PAA híbrido foi submetido à cura a 60ºC, 100º, 150º, 200º e 300ºC por uma hora cada. Foram obtidos filmes transparentes, reticulados e com espessura de 38 µm. Suas transparências ultrapassaram o valor de 88 %, de acordo com as análises por espectroscopia de UV-vis. Os filmes híbridos sintetizados com ODA foram mais rígidos e uma quantidade limitada de ($Ti(OEt)_4$) foi adicionada a estes para reduzir suas fragilidades. Desde que os filmes de BAPP tem uma diamina com maior cadeia, a auto-formação de anéis de imida pode ser interrompida mais facilmente nestes filmes, devido à adição de ($Ti(OEt)_4$). Os resultados das análises de FTIR revelaram que a fase TiO_2 presente no filme de ODA é adjacente à fase PI e quase não afeta a estrutura dos anéis de imida. Já no filme de BAPP duas fases de TiO_2 coexistem dispersas em todo o material. Uma das fases é a mesma apresentada pelo filme de ODA, e a outra fase interrompe a formação dos anéis de imida das cadeias principais, afetando as propriedades destes

filmes. As análises de MEV e MET mostraram que a média de tamanho das nanopartículas é de 50-80 nm, e estas estão bem dispersas nos filmes híbridos de ODA. Porém, nos filmes de BAPP, o tamanho das nanopartículas é próximo de 50 nm e estas estão mais dispersas em suas superfícies, em relação aos filmes de ODA. A permeabilidade de O_2 e N_2 dos filmes híbridos foi maior em relação aos filmes de PI pura, e aumentou proporcionalmente à concentração de ($Ti(OEt)_4$), bem como dos ângulos de contato. A T_g e o módulo de armazenamento tiveram um aumento inicial leve proporcional à concentração de ($Ti(OEt)_4$) e depois aumentaram mais rapidamente para o filme de ODA. Para os filmes de BAPP, os mesmos aumentaram significativamente com a quantidade de ($Ti(OEt)_4$) entre 2-3%, e depois disso aumentaram levemente. A temperatura de degradação de 5% para todos os filmes foi acima de 500ºC e o coeficiente de expansão térmica diminuiu com o aumento da concentração de ($Ti(OEt)_4$).

Liu et al. [36] prepararam nanocompósitos de PI/TiO_2, com três camadas (PI-TiO_2/PI/PI-TiO_2). Primeiramente, foram sintetizados PAA puro e PAA/TiO_2. Para síntese de PAA/TiO_2 as nanopartículas foram tratadas com KH550 para modificação de suas propriedades superficiais. Em seguida, foi obtida uma suspensão estável das nanopartículas com DMAC, em ultrassom e na presença de um agitador. Logo após, o ODA foi adicionado e o sistema foi mantido em ultrassom e com agitação por duas horas.E então, foi adicionado o dianidrido piromelítico (PMDA) em cinco porções a cada tempo determinado. O PAA obtido foi colocado em suspensão por 4 horas, até a mistura apresentar cor amarela. Para a obtenção do PAA puro, foi seguido o mesmo procedimento sem a adição das nanopartículas. Para a obtenção da tricamada, a solução de PAA/TiO_2 foi colocada em placa de vidro e curada a 60ºC por 0,5 horas, e um filme rígido foi obtido. Então o PAA puro foi adicionado no topo do primeiro filme híbrido e submetido à mesma e uma segunda camada de filme foi obtida. Por último, outra solução de PAA/TiO_2 foi adicionada no topo do segundo filme e submetida à cura. Os filmes rígidos tricamadas foram submetidos ao tratamento térmico a 120ºC, 150ºC, 180ºC, 210ºC, 270ºC, 310ºC e 350ºC, por 0,5 horas cada, exceto a última temperatura que foi mantida por 1 hora. Desta forma, foram obtidos nanocompósitos tricamadas de cor amarela, transparentes, com 30 µm de espessura e concentração de TiO_2 de 5 a 20 %. As análises de FTIR, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e espalhamento de raios X de baixo ângulo (SAXS) evidenciaram que as

nanopartículas de TiO_2 foram dispersas homogeneamente nos filmes híbridos. O isolamento elétrico e as propriedades mecânicas dos nanocompósitos com 5% de concentração de TiO_2 foram os melhores. A intensidade do colapso de campo e a resistividade dos nanocompósitos tricamada foram respectivamente 8 e 20 % maior que os dos nanocompósitos de uma camada.

Liu et al. [10] utilizaram o método *ex-situ* para fabricar filmes híbridos de PI/TiO_2, com alto índice de refração, a baixa temperatura. Eles incorporaram nanopartículas de TiO_2 queladas com 4-ácido aminobenzóico em uma PI solúvel, obtida de 2,2-(3-amino-4-hidroxifenil)hexafluoropropano e 3,3',4,4'-dianidrido benzofenonatetracarboxilíco por polimerização de uma etapa. Foi obtido um compósito com índices de refração extraordinariamente alto. O espectro Infravermelho (IR) e a análise termogravimétrica (TGA) sugeriram que as propriedades podem resultar da ligação orgânica-inorgânica entre a nanopartícula quelatada e os grupos hidroxila da PI.

Sun et al. [37] sintetizaram um novo tipo de cardo PI baseada em 3,3',4,4'-dianidrido tetracarboxílico-benzofenona (BTDA), 9,9'-bis-(4-aminofenil) fluorina (BAPF) e 4,4'-biamino-3,3'-dimetilfenil-metano (DMMDA), (PI(BTDA–BAPF–DMMDA), utilizando um método de copolimerização em solução a baixa temperatura. O compósito cardo PI/TiO_2 foi obtido misturando-se a solução de PI com sol de TiO_2. A incorporação dos grupos cardo foi conseguida através da reação entre o grupo livre de -COOH- do ácido poliâmico e o grupo $–NH_2$- do BAPF. Os resultados mostraram que as membranas com 24 % w/w de TiO_2 apresentaram fortes interações entre a fase inorgânica (TiO_2) e a fase orgânica (PI). Comparado com a membrana de PI(BTDA–DMMDA), a adição de BAPF e TiO_2 melhoraram bastante as propriedades de separação de gases das membranas de cardo PI.

3.8 Redes de polímeros interpenetrantes

A síntese de redes de polímeros interpenetrantes (IPN) é mais uma forma de modelar e otimizar propriedades de materiais poliméricos.

Redes de polímeros interpenetrantes (IPN) são combinações de dois ou mais polímeros em forma de rede, nas quais os polímeros podem ser reticulados simultaneamente ou um polímero pode ser reticulado na presença de outro polímero

reticulado. Diferentemente do que ocorre na polimerização convencional, na síntese das IPNs não há formação de ligações covalentes entre os polímeros. Neste caso, a ligação entre os polímeros é feita por reticulação. Desta forma, as IPNs representam uma diferente opção pela qual se pode combinar fisicamente dois polímeros diferentes [38].

De acordo com a definição da IUPAC, uma INP é “Um polímero composto por dois ou mais retículos os quais são no mínimo parcialmente intercalados em uma escala molecular mas não covalentemente ligados um ao outro e não podem ser separados a menos que ligações químicas sejam quebradas. Uma mistura de dois ou mais retículos pré-formados não é uma IPN” [39].

A Figura 11 ilustra a conformação de uma IPN.

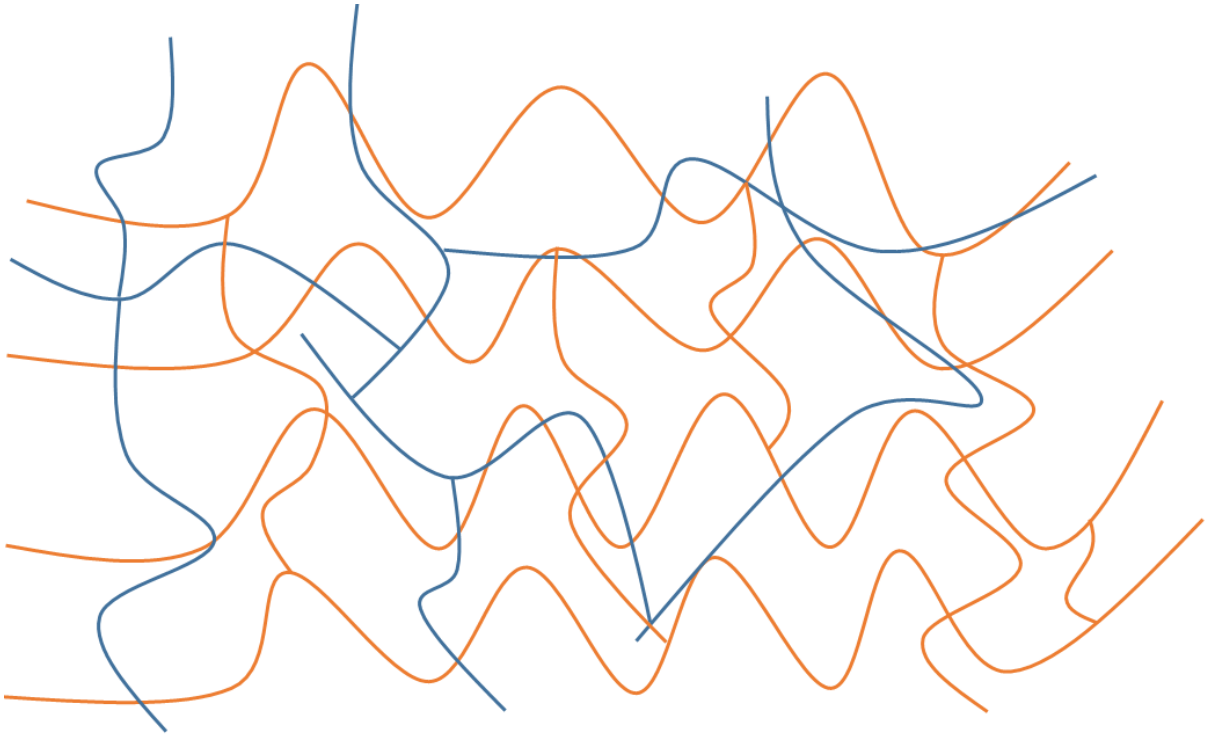


Figura 11. Rede de dois polímeros interpenetrantes. Adaptado de Capistrano e Anjos [38].

A combinação de polímeros é uma forma de se obter materiais com propriedades diferenciadas, específicas ou otimizadas, visando uma determinada aplicação [38]. E o objetivo de criar esse tipo de associação polimérica é combinar propriedades de cada polímero, em um material praticamente homogêneo, superando alguns de seus pontos fracos [39]. As propriedades individuais dos polímeros podem ser modificadas conforme a necessidade, e as propriedades da IPN, bem como seu

desempenho, dependem das propriedades dos polímeros originais, da forma de como estes são combinados e das suas proporções relativas na mistura [38].

O emaranhamento de dois polímeros reticulados em uma IPN leva a uma “miscibilidade forçada”, comparado com as blendas poliméricas normalmente incompatíveis, no senso de que os materiais resultantes exibem estabilidade dimensional [39].

As IPNs são conhecidas desde 1951. Desde então, estes materiais foram bastante estudados e desenvolvidos para várias aplicações. E a pesquisa destes cresceu bastante nas últimas três décadas [40,41].

Há várias aplicações para as IPNs como células a combustíveis [38,40], membranas para separação de misturas orgânicas [42], membranas para separação de azeótropos [43] entre outras. Algumas das aplicações são bem conhecidas como Kraton IPN® e Rimplast®. Por exemplo a Dentsply International comercializa IPNs de PMMA/PMMA (Bioform®) para a fabricação de dentes artificiais porque estes materiais são anunciados como resistentes para inchamento por tiglicerídeos comestíveis. A Bio Med Sciences produziu IPNs que combinam elastômeros de silicone e PTFE sob o nome comercial Silon® como filmes para o uso em curativos para queimaduras, porque esses materiais mostram alta permeabilidade ao vapor d’água e são resistentes ao rasgamento [39].

O conceito de síntese de IPNs parece útil para o desenvolvimento de materiais poliméricos multifásicos dimensionados na nanoescala, para membranas de separação de gás, à medida em que fornece distintas possibilidades de controle de propriedade e morfologias [44].

3.8.1 As semi-IPNs

De acordo com a IUPAC [39] a definição de semi-IPN é: “Um polímero composto de uma ou mais redes e um ou mais polímeros lineares ou ramificados caracterizado pela penetração em escala molecular de ao menos uma das redes por ao menos uma das macromoléculas lineares ou ramificadas”.

Segundo Chikh et al. [39], redes de polímeros semi-interpenetrantes são distinguidas das redes de polímeros interpenetrantes, devido ao fato dos polímeros lineares ou ramificados poderem, em princípio, ser separados da rede de polímeros

constituinte, sem quebra de ligações químicas. Com efeito, um polímero linear pode geralmente ser extraído com um solvente adequado.

A Figura 12 ilustra o mecanismo de síntese simultânea e sequencial de IPNs e semi-IPNs.

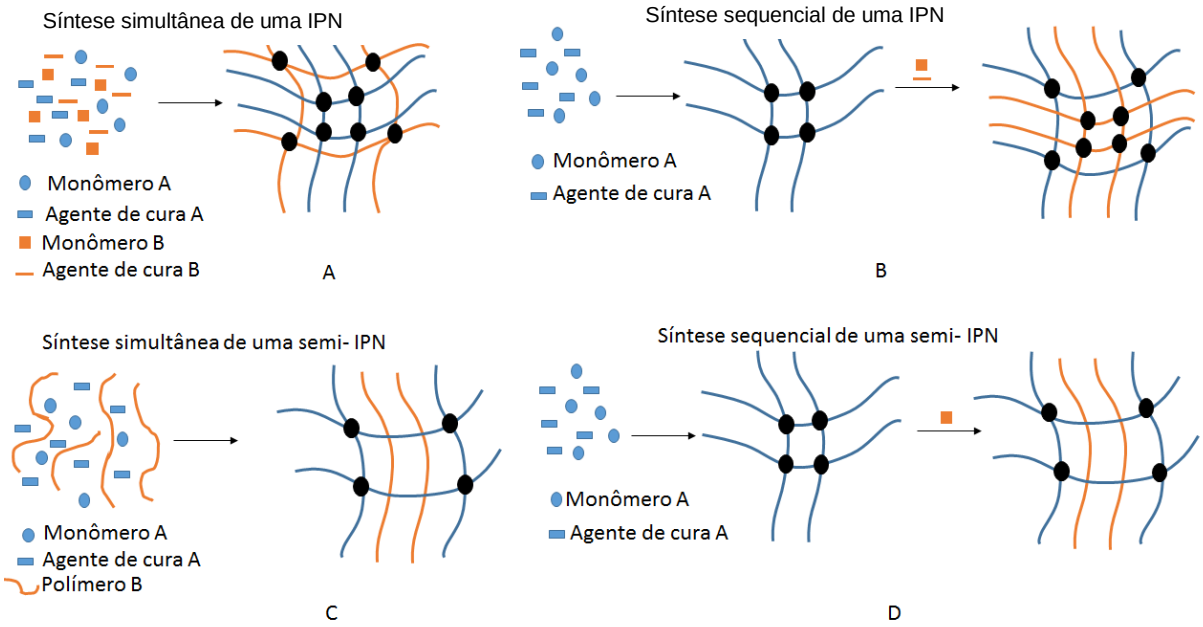


Figura 12. Esquema das sínteses simultâneas e sequenciais para obtenção de IPNs e semi-IPNs. Adaptado de Chikh et al [39].

Na síntese simultânea (A) e (C) as IPNs e as semi-IPNs são obtidas em apenas uma etapa por meio da mistura dos monômeros. Já na síntese sequencial (B) e (D), as IPNs e semi-IPNs são obtidas em duas etapas: na primeira etapa é obtido o primeiro retículo, e na segunda etapa é formado o segundo retículo ou o polímero linear dentro do primeiro retículo.

A Figura 13 ilustra os modelos de estruturas das IPNs e materiais poliméricos relacionados. A linha laranja e a linha azul representam dois polímeros diferentes e os pontos indicam ligações cruzadas. A estrutura (a) ilustra uma IPN plena, onde ambos os polímeros apresentam ligação cruzada, e a estrutura (b) ilustra uma semi-IPN, onde apenas um polímero apresenta ligação cruzada.

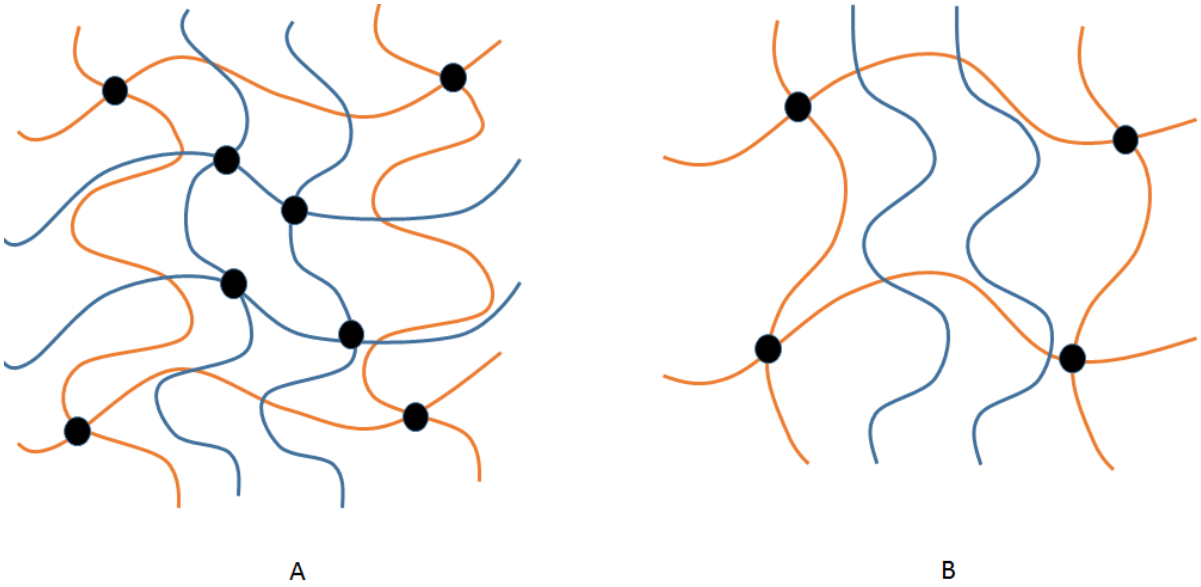


Figura 13. Redes de polímeros interpenetrantes compostas de dois polímeros representados pelas linhas laranja e azul. (a) rede de dois polímeros com ligações cruzadas; (b) polímero de retículo semi-interpenetrante

Além dos fundamentos da síntese e dos parâmetros físico-químicos que governam a morfologia das semi-IPNs, estes materiais mostraram um grande potencial de aplicação. Eles são dotados de uma estabilidade dimensional de longo prazo, mas também exibem propriedades não usuais e inesperadas de resistência química e ao envelhecimento físico [39].

As semi-IPNs são conhecidas desde 1960, e suas aplicações industriais foram desenvolvidas em paralelo. Há várias aplicações para as semi-IPNs, como aplicações biomédicas [45] remoção de metais pesados [46], separação de gases [47], membranas condutoras de prótons [48] etc.

Em adição, o conceito de semi-IPN também foi desenvolvido para obter sistemas macromoleculares que combinam a processabilidade dos polímeros termoplásticos e as propriedades de altas temperaturas dos polímeros termofixos [49].

Com a possibilidade de empregar inúmeros polímeros lineares comerciais nesses sistemas semi-IPN abre-se a possibilidade de modificar as propriedades da membrana resultante da mesma. Variando-se a razão dos componentes pode-se modular a nanoestrutura do material e o volume livre do mesmo, o que é uma ideia interessante para aplicação em membranas de separação de gases.

3.8.2 IPNs baseadas em PIs

Para ser obtido um sistema IPN, é necessário obter uma solução homogênea dos constituintes com um solvente adequado. Na maioria dos trabalhos da literatura sobre membranas IPNs baseadas em PI, foi utilizado NMP como solvente. No entanto, para alguns sistemas uma das dificuldades é encontrar um solvente capaz de dissolver a PI, o precursor do segundo polímero e o agente de cura, para se obter uma solução homogênea com uma concentração apreciável da mistura polimérica. Nestes casos, a solução é utilizar os precursores, poliméricos ou oligoméricos, na mistura reacional da IPN, e durante a reação converter os mesmos à PI. Os trabalhos da literatura sobre os sistemas IPN baseados em PI são na maioria estudos básicos e aplicados a membranas condutoras de prótons [49]. Não foi encontrado um número significativo de estudos sobre IPNs ou semi-IPN baseadas em PIs para separação de gases. Para esta aplicação, os relatos são na maioria sobre membranas IPNs baseadas em Polieterimida (PEI) [44], [47], [50], [51].

Pascal et al. [49] sintetizaram PIs lineares termoplásticas a partir da reação de policondensação de duas diaminas aromáticas, 3,3'-[2,6-piridinadilbis(oxi)]bis-benzenoamina (BAPPY) e 3,3'-[1,3-fenilenobis(oxi)]bisbenzenoamina (BAPB) com 3,3',4,4' dianidrido de benzofenona, e duas bismaleimidas termorrígidas a partir da reação das mesmas diaminas aromáticas com anidrido maleico. Então, cada PI linear obtida foi misturada com a bismaleimida com estrutura química semelhante ou diferente em NMP. As soluções resultantes foram então colocadas em placas de vidro e levadas ao tratamento térmico a temperaturas de 100ºC, 150ºC e 200ºC por 1 hora em cada. Este procedimento não permitiu a polimerização dos grupos maleimida. A análise termomecânica dos filmes resultantes mostrou uma redução na T_g das PIs, em concordância com a plastificação pelas bismaleimidas.

Em outro trabalho, Pascal et al. [52] sintetizaram as mesmas PIs termoplásticas, BAPPY-BTDA e BAPB-BTDA, e três bismaleimidas (BMI) termorrígidas, PPY-BMI, PB-BMI e MDA-BMI, a partir da reação das diaminas aromáticas citadas anteriormente com 4,4'-metilenobis(1,4-fenileno)(MDA). Foram obtidas as seguintes soluções: BAPPY-BTDA/PPY-BMI, BAPPY-BTDA/MDA-BMI e BAPB-BTDA/PB-BMI em NMP. O solvente foi evaporado por convecção a 100ºC e 150ºC por 1 hora. Então, as misturas obtidas foram curadas a 300ºC para gerar as semi-IPNs. As análises termomecânicas e dinâmico-mecânicas das semi-IPNs

evidenciaram uma separação de fases entre a PI linear e a bismaleimida reticulada com provável miscibilidade parcial entre a PI e as bismaleimidas oligoméricas ou não reagidas. As análises termogravimétricas mostraram que a resistência térmica das semi-IPNs decresceu dramaticamente à medida em que a concentração de bismaleimida aumentou. Em comparação com as PIs livres, a estrutura semi-IPN reduziu as forças adesivas nas junções a temperatura ambiente, mas permitiram a conservação de propriedades adesivas e de tração mecânica na região da T_g da PI linear.

Takeichi et al. [53] prepararam compósitos de PI e polibenzoxazina através da combinação de um monômero bifuncional de benzoxazina 6,6'-(l-metiletilideno)bis(3,4-dihidro-3-2H-1,3-benzoxazina)(B-a) e PI solúvel ou seu precursor, o PAA, sintetizado a partir de ODA e éter de bisfenol A e anidrido diftálico (BPADA). A PI foi misturada com B-a em NMP, e a solução obtida foi seca a 60ºC em um forno com ventilação,e em seguida foi feito o tratamento térmico a 150, 200 e 240ºC por 1 hora cada. O mesmo procedimento foi seguido para a preparação dos filmes PAA/B-a. Os filmes apresentaram cor vinho e transparente em todas as condições. Os filmes de PI/B-a formaram semi-IPNs consistindo de PI linear e uma rede de poli B-a, na qual os dois componentes são miscíveis, o que foi confirmado pela transparência, pela existência de apenas uma T_g e pela solubilidade da PI nos filmes. Já os filmes de PAA/B-a também apresentaram apenas uma T_g, mas os filmes não foram de todo solúveis, o que sugere algum tipo de reticulação entre os componentes. Em ambos os filmes, a T_g aumentou com a concentração de PI. Os filmes de PAA/B-a foram frágeis, enquanto os filmes de PI/B-a tiveram a tenacidade bem otimizada. As propriedades de tração dos filmes PI/B-a evidenciaram que o poli B-a melhorou o módulo de PI enquanto a PI melhorou a tenacidade do poli B-a. A estabilidade térmica de poli B-a foi otimizada de forma significativa pela ligação com PI.

Garg et al. [43] obtiveram membranas IPNs baseadas em poli(dimetilsiloxano) (PDMS), terminados em vinil, e PIs aromáticas para separação dos azeótropos metanol/tolueno. As membranas foram preparadas pela técnica de reticulação simultânea, variando as concentrações de PI de 5, 10 e 15%. O ácido poliâmico foi previamente sintetizado a partir de PMDA e ODA, e então adicionado nas concentrações de 50 a 100 % w/w a uma solução de PDMS, para se obter uma

membrana com concentrações de PI de 5 a 15 %. Para a preparação das membranas, 10 % de solução de PAA em DMAc foi homogeneamente disperso em fluido de silicone 10 %, em tetrahidrofurano. O agente de cura, a parte B da solução de PDMS foi adicionada e misturada vigorosamente por 1 hora. A mistura resultante foi desgaseificada para remoção de ar e solvente. E seguida, foi adicionado 10 µg/L de tampão de fosfato à mistura resultante que foi novamente misturada antes de ser vertida nos moldes de teflon. Então, o filme resultante de cor amarela foi anelado a 150ºC por 2 horas, 200ºC por 2 horas e finalmente curado a 300ºC por 30 minutos. As membranas IPNs exibiram melhora sinérgica na estabilidade térmica na faixa de 445º-449ºC, em ar, e 410-520ºC em atmosfera inerte para 10 % de perda. As membranas contendo 15 % de PI retardaram a difusão de água e a taxa de transmissão de vapor de forma significativa. Todas as membranas apresentaram um decréscimo no fluxo das misturas de Metanol/Tolueno com o aumento da concentração de PI. O tolueno permeou preferencialmente em todas as membranas e a seletividade aumentou com o a concentração da PI.

3.9 Resinas epóxi

As resinas epóxi estão entre as resinas termorrígidas industriais mais importantes, empregadas em várias áreas e comumente utilizadas como adesivos estruturais, revestimentos e matrizes para compósitos [54,55]. São compostas por macromoléculas e pelo menos dois anéis de oxirano, informalmente conhecido como epóxi, geralmente obtido através da peroxidação das ligações duplas entre carbonos [40]. O grupo epóxi tem maior reatividade comparado a outros éteres cíclicos, devido principalmente à tensão do anel. Esta alta reatividade faz destes grupos muito úteis na química sintética [56].

As resinas epóxi apresentam excelentes propriedades como alta resistência química, baixo encolhimento, termoestabilidade mecânica e propriedades elétricas superiores [56]. As propriedades e o comportamento destes materiais são resultantes da formação de ligações cruzadas durante a polimerização, transformando a resina epóxi em um sistema tridimensional e infusível [38].

São sintetizadas por meio da reação de monômeros epóxi, através de ligações lineares ou cruzadas, na presença de agentes de cura, também conhecidos como endurecedores ou catalisadores. A polimerização de resinas epóxi pode ser produzida

através de reações em etapas ou em cadeia, ou por uma combinação de ambos os mecanismos [40].

Segundo Loureiro [40], a etapa de início de polimerização se dá via o procedimento “passo a passo” através de uma sucessão de reações elementares entre os sítios ativos. Cada etapa ocorre de maneira independente causando o desaparecimento dos dois ou mais sítios ativos que a resina epóxi possui criando novas ligações covalentes entres os pares de grupos funcionais. O número de sítios reativos por monômero é chamado de funcionalidade, onde a razão molar entre os sítios reativos são os principais parâmetros para o controle da estrutura polimérica.

O agente de cura utilizado e o mecanismo de cura do polímero epóxi são fatores essenciais na determinação da estrutura tridimensional da rede que será formada [58]. Por exemplo, para a obtenção de polímeros lineares, os endurecedores devem ser bifuncionais e endurecedores monofuncionais interrompem o crescimento da cadeia polimérica. A condição para a obtenção para ligações cruzadas é no mínimo que um monômero tenha a funcionalidade maior que dois. A massa molar do produto cresce gradualmente e a polidispersão tende a dois para polímeros lineares, para polímeros de alta densidade de ligações cruzadas a média da massa molar tende ao infinito até o ponto de conversão crítica (gelificação) [40].

De forma geral, o crescimento da cadeia na polimerização é caracterizado pelas etapas de iniciação, propagação, transferência da cadeia e as etapas de terminação. Segundo Loureiro [40], no caso de resinas epóxi, a etapa de iniciação produz um íon, que pode ser um ânion ou cátion,denominado o centro ativo da polimerização. O íon pode ser gerado pela reação química ou por uma quantidade adequada de uma fonte de irradiação. Uma vez que os sítios ativos foram gerados eles produzem as primeiras cadeias através da adição consecutiva dos monômeros pela etapa de propagação da reação. Como os sítios ativos estão sempre presentes no final das cadeias primárias, a reação de propagação continua até ser interrompida pela etapa de terminação [40].

Os principais parâmetros para controlar a estrutura polimérica é a funcionalidade dos monômeros, a razão molar entre o iniciador (endurecedor) e monômero, a concentração das espécies envolvidas nas etapas de transferência de

cadeia, e a temperatura (ciclo térmico) que afeta a razão relativa nas diferentes etapas [40].

Um dos monômeros mais utilizados para a polimerização de resinas epóxi é o digliciléter do bisfenol A (DGBA), derivado da reação de bis (4-fenileno hidroxi) - 2,2 propano (chamado de bisfenol A) e 1-2 cloropreno – óxido (chamado de epicloridrina), na presença de hidróxido de sódio. Sua estrutura permite a criação de redes epóxi pela polimerização por abertura de anel [57].

As Figuras 14 e 15 mostram as estruturas do monômero e da resina epóxi DGBA.

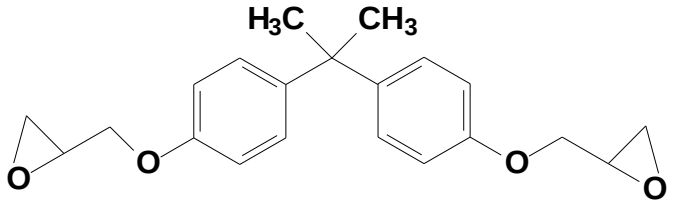


Figura 14. Estrutura do diglicidil éter de bisfenol A (DGBA).

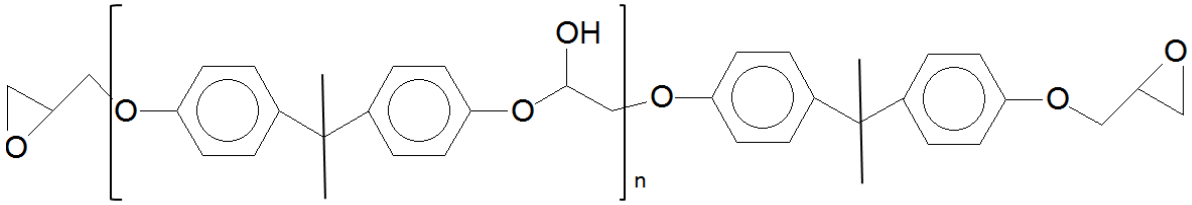


Figura 15. Resina epóxi diglicidil éter do bisfenol A (DGBA).

3.9.1 Agentes de cura para resinas epóxi

O monômero epóxi pode ser curado com poliaminas, anidridos, polissulfetos, ácidos de Lewis e etc. Em particular, as aminas são as mais versáteis a temperatura ambiente, bem como em elevadas temperaturas. Os mecanismos de cura com aminas e as estruturas dos polímeros epóxi curados com aminas foram bastante estudados, e os sistemas epóxi curados com aminas são os mais usados na prática [39,56]. Os agentes de cura usados pela indústria são aminas alifáticas, aminas ciclo-alifáticas, aminas aromáticas, entre outras [38].

Estes agentes desempenham uma importante função na determinação da aplicação da resina epóxi. As propriedades excelentes como resistência mecânica,

resistência ao calor, durabilidade e aderência são obtidas pela reação da resina epóxi linear com os agentes de cura adequados [58].

Quando aminas primárias e secundárias são utilizadas como agente de cura, normalmente é utilizada razão estequiométrica equimolar [40].

A cura de resinas epoxídicas com aminas alifáticas é muito mais rápida quando comparada com aminas aromáticas. A diferença na velocidade de reação é dada pela reatividade que pode ser relacionada ao efeito de impedimento estérico [40].

Por outro lado, as resinas epóxi curadas com aminas aromáticas geralmente apresentam estabilidade hidrolítica, resistência ao calor, boas propriedades mecânicas, resistência química e propriedades adesivas, sendo matrizes vítreas altamente reticuladas [56, 58].

Os principais agentes de cura de aminas aromáticas comerciais são o 4,4'-diaminofenil metano (DDM), a m-fenileno diamina (m-PDA) e 4,4'-diaminofenilsulfona (DDS) [58].

3.9.2 4,4'-Diaminofenilsulfona (DDS)

A DDS, mostrada na Figura 16, é bastante usada como agente de cura para resinas epóxi de alta performance, como por exemplo em aplicações aeroespaciais [59]. Os sistemas epóxi curados com DDS, geralmente apresentam boa estabilidade química, elétrica, excelente resistência à hidrólise e boa estabilidade térmica [39]. Tais propriedades são desejáveis para membranas de separação de gases em processos de combustão na indústria do petróleo.

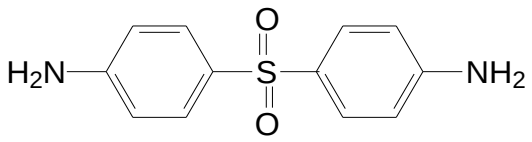


Figura 16. Fórmula estrutural da DDS

4 Materiais e métodos

Materiais:

Para o preparo da solução de síntese contendo os precursores das nanopartículas de TiO_2, foram empregados os reagentes $TiOSO_4$(Sigma Aldrich), Peróxido de Hidrogênio (30%, w/w) (Vetec), HNO_3 (60%) (Vetec) e $NaNO_3$(Sigma Aldrich). Para a síntese das membranas de PI foram empregados os monômeros precursores 4,4, anidrido oxidiftálico (ODPA) (Sigma Aldrich) e 4,4_diaminofenil éter (ODA) (Sigma Aldrich), fibras de celulose empregada em filtros de membranas lisas (diâmetro de 4,7 cm e espessura de 0,45 µ) obtidos da Unifil, e o solvente N,N-Dimetilformamida (Sigma Aldrich). Para a síntese nas condições semi-IPN foram empregados o ácido poliâmico previamente sintetizado, a resina Diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA), o agente de cura 4,4'-diaminodifenilsufona (DDS) e N,N-Dimetilformamida (DMF) como solvente, também obtidos da Sigma Aldrich.

4.1 Síntese eletroquímica das nanopartículas de TiO_2

Nanopartículas de TiO_2 foram sintetizadas por eletrossíntese catódica seguida de tratamento térmico, de acordo com o procedimento seguido por Kumar et al [60].

A síntese foi realizada em célula eletroquímica de vidro de um compartimento para três eletrodos e 25 ml (Figura 17). Foram utilizados como eletrodo de trabalho uma placa de Pt (1,0 cm x 2,5 cm), como contra-eletrodo um fio de Pt com 0,5 mm de espessura com a área de base espiralada, e como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado modelo Analion® R682A. Foi empregado potenciostato Autolab PGSTAT30/FRA.

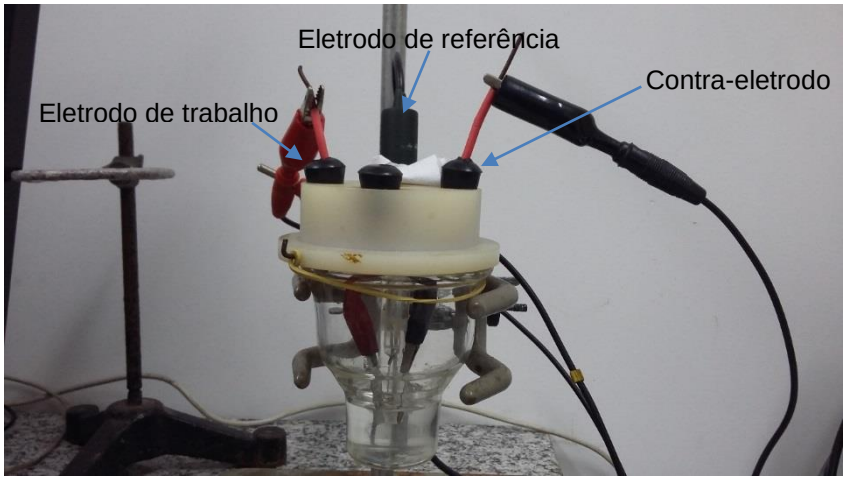


Figura 17. Célula eletroquímica de três eletrodos empregada na síntese eletroquímica das nanopartículas de TiO_2.

Inicialmente, foi preparada uma solução de síntese com 0,02 mol/L de $TiOSO_4$, 0,03 mol/L H_2O_2, 0,05 mol/L de HNO_3 e 0,05 – 0,25 mol/L de $NaNO_3$ (pH 1,4). Observou-se a formação de um precipitado amarelado que decantava após um tempo, conforme foi relatado por Serpa [61].

A solução obtida foi mantida por 24 horas em geladeira, para a obtenção de uma solução translúcida, que então foi empregada na eletrossíntese.

A eletrossíntese foi realizada em temperatura ambiente, condições potenciostáticas (−2.0 V versus Ag/AgCl). Cada deposição foi feita por 30 minutos. Para a preparação de múltiplas camadas, e aumento da massa de partículas, a eletrossíntese foi repetida por três ou quatro vezes, intercaladas com etapas de secagem a 150°C, por 10 minutos. Segue o mecanismo da reação:

$$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO^- \quad (1)$$

$$TiOSO_4 + H_2O_2 \rightarrow Ti(O_2)SO_4 + H_2O \quad (2)$$

$$Ti(O_2)SO_4 + 2OH^- + (x+1)H_2O \rightarrow TiO(OH)_2 \cdot xH_2O_2 + SO_2^- \quad (3)$$

Foram obtidas partículas de TiOH no eletrodo e em solução. As partículas obtidas no eletrodo foram “raspadas” da superfície, coletadas em um *eppendorf* e guardadas em frasco âmbar em um dessecador. As partículas de TiOH formadas em solução foram centrifugadas, lavadas com água destilada por três vezes e guardadas como as que foram obtidas em eletrodo. Para obtenção de TiO_2, de acordo com a

reação (4), as partículas de TiOH foram submetidas a um tratamento térmico a 400 °C por 1 hora.

$$TiO(OH)_2 \cdot xH_2O \rightarrow TiO_2 + (x+1)H_2O \qquad (4)$$

As nanopartículas de TiO_2 obtidas foram caracterizadas por FTIR e DRX.

4.2 Funcionalização das nanopartículas de TiO_2

Para a funcionalização, as nanopartículas de TiO_2 foram ultrassonificadas durante 40 minutos em DMF, e então misturadas com ODA. A mistura foi agitada com bastão magnético por duas horas e em seguida, o solvente foi evaporado em estufa a 150ºC por 1 hora. As nanopartículas funcionalizadas foram caracterizadas por FTIR.

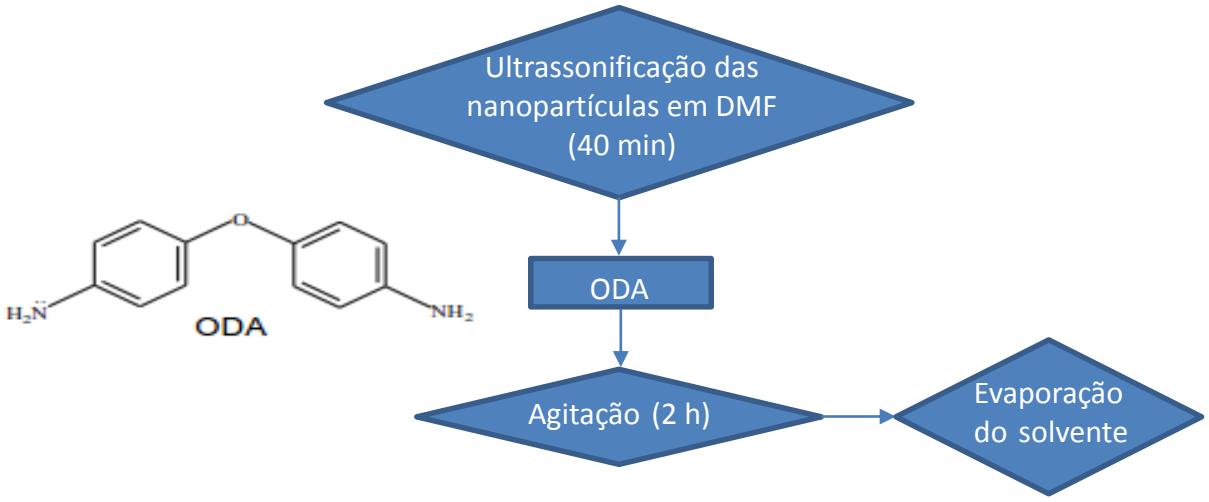


Figura 18. Esquema da funcionalização das nanopartículas de TiO_2.

4.3 Síntese de membranas nanocompósitas de PI

Inicialmente, foi feita a recristalização do ODPA com anidrido acético, e o ODA foi seco em estufa a vácuo a 125°C, durante 24 horas.

Foi solubilizado 1g de ODPA em um béquer com agitação. Após a solubilização completa foi realizada a filtração a vácuo e a quente (50ºC) do mesmo. Deixou-se o filtrado esfriar e então realizou-se outra filtração à vácuo, porém à temperatura ambiente e empregando filtro de placa porosa para recolher o sólido recristalizado.

Para a síntese das membranas, as nanopartículas de TiO_2 foram dispersas em DMF e ultrasonificadas por 40 minutos a 1 hora. Em seguida, as mesmas foram funcionalizadas empregando metodologia baseada na que foi utilizada por Peyravi et al. [12]. A dispersão de TiO_2 em DMF foi vertida em um balão bitubulado, e o ODA foi adicionado. Este sistema foi mantido sob agitação durante 1 hora, para funcionalização das nanopartículas. E então, o ODPA foi adicionado e o sistema foi mantido sob agitação por mais 2 horas. Em todos os momentos foi empregada atmosfera de argônio. A solução de PAA obtida foi lançada em um substrato de vidro e, em seguida, submetida a um tratamento térmico nas temperaturas de 60, 100, 150 e 200ºC, por 1 hora cada, para ocorrer a reação de imidização.

Para a obtenção do nanocompósito de celulose utilizou-se fibra de celulose misturando-a em proporção de 4,5% (p/p) com o ODPA.

Foram obtidas membranas nanocompósitas contendo 1 %, 2,5 % e 5 % p/p de nanopartículas. Além dos sistemas nanocompósitos também foram obtidas membranas de PI pura e de PI com celulose (PI/Cel). As membranas obtidas em todas as condições foram caracterizadas por FTIR, DRX, análise térmica (TGA e DSC), AFM, MEV e UV-vis.

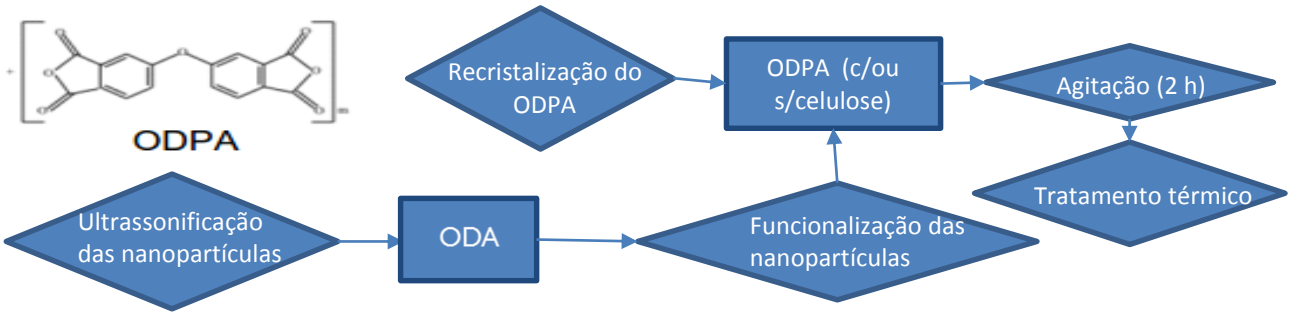


Figura 19. Esquema da síntese das membranas nanocompósitas.

4.4 Síntese das membranas nanocompósitas nas condições semi-IPN

Foram sintetizadas membranas semi-IPN baseadas em PI e resina epóxi.

Para a formação da semi-IPN foram empregados o PAA (ácido poliâmico obtido com e sem a partícula funcionalizada) obtido previamente conforme o item 4.2, o

DGBA e a DDS, os dois últimos na proporção de 1:1. A DMF foi utilizada novamente como solvente.

Foram misturados 10 ml de PAA, 0,5 g de DGBA e 1 ml de DMF em balão de fundo redondo. A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente até a solubilização completa. Então o DDS foi adicionado, e a solução resultante aquecida a 150°C em refluxo, sob agitação constante e por 8 horas.

A solução resultante do refluxo foi depositada em placas cerâmicas, e deixada em um dessecador e sob vácuo. As membranas obtidas foram caracterizadas por FTIR.

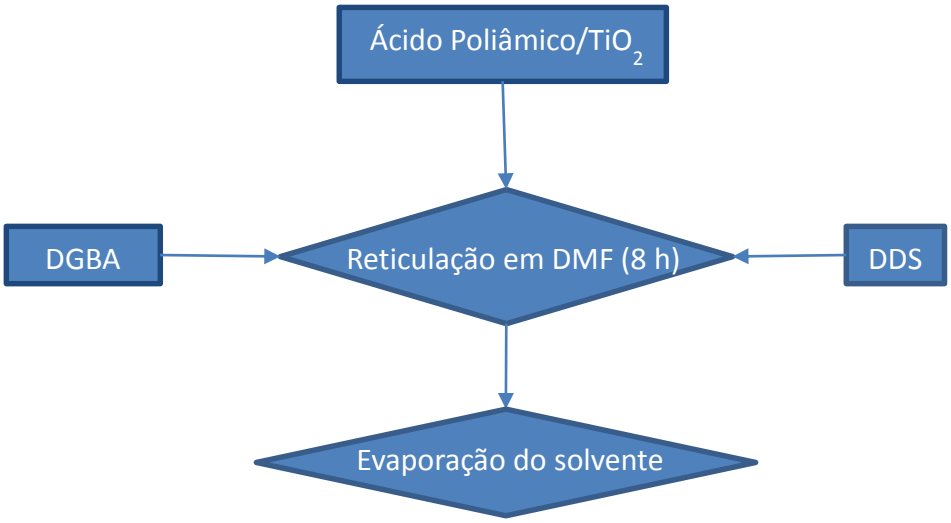


Figura 20. Esquema de síntese das membranas nanocompósitas nas condições semi-IPN.

4.5 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com transformada de Fourrier (FTIR)

A caracterização espectroscópica das nanopartículas de TiO_2, das membranas nanocompósitas de PI e das membranas nanocompósitas semi-IPN foram feitas em equipamento Nicolet Magna-IR760, na região entre 4000 e 400 cm^{-1}, utilizando 1cm^{-1} de resolução. Para a análise FTIR das membranas, estas foram cortadas em pedaços, que foram triturados e misturados com KBr, para se obter as pastilhas.

4.6 Difração de raios X (DRX)

A análise por difração de raios X (DRX) foi empregada para a determinação do diâmetro das nanopartículas e das fases presentes nas membranas.

As análises de DRX foram realizadas em Difratômetro de Raios X Miniflex da Rigaku (V= 15 kV, I= 30 mA), Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio (LabTecH) na Escola de Química da UFRJ, que utiliza radiação kα de cobre (λ=1,5406 Å), empregando-se intervalo angular, 2θ de 20-90°, com tempo de contagem de 0,05 s.

4.7 Análises Térmicas

As análises de DSC foram realizadas com as membranas nanocompósitas de PI em todas as condições, em equipamento Perkin Elmer instruments TAC 7/DX, do Laboratório de ensaios de compósitos e análises térmicas do LADEQ, empregando fluxo de nitrogênio, em 10 etapas:

1) Manuntenção a 100ºC por 2 minutos.
2) Aquecimento de 100ºC a 400ºC a 20ºC/min.
3) Manuntenção a 400ºC por 5 minutos.
4) Resfriamento de 400ºC a 100ºC a 300ºC/min.
5) Manuntenção a 100ºC por 5 minutos.
6) Aquecimento de 100ºC a 400ºC por 20ºC/min.
7) Manuntenção a 400ºC por 5 minutos.
8) Resfriamento de 400ºC a 100ºC a 20ºC/min
9) Manuntenção a 100ºC por 5 minutos.
10) Aquecimento de 100ºC a 400ºC a 20ºC/min.

Para as mesmas amostras, as análises de TGA foram realizadas em equipamento TGA/DTA sob fluxo de nitrogênio, empregando-se taxa de 10ºC/min e temperaturas de 25 a 900ºC. Essas análises foram realizadas antes das de DSC, para determinar o início da degradação térmica.

4.8 Espectroscopia de UV-vis

Os espectros UV-vis foram obtidos para as amostras em todas as condições, em equipamento Shimadzu, modelo UV mini 1240. As membranas foram cortadas, de forma a caber em uma cubeta de quartzo para filme previamente lavada com etanol para remoção das impurezas, e analisadas. Foram obtidos espectros de transmitância (% T) na faixa de comprimentos de onda de 300 a 800 nm.

4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens MEV foram obtidas com equipamento Jeol JSM-6490LV, do Laboratório de Microscopia da UEZO.O equipamento possui voltagem de aceleração de 30 kV, detector de elétrons retroespalhados com ampliação de 20 a 10.000x. As amostras foram cortadas, metalizadas com ouro, e em seguida analisadas. Foram obtidas imagens da topologia de superfície para as membranas obtidas em todas as condições, com 10.000x de ampliação e imagens da seção transversal com 350x e 400x, para as membranas obtidas com 2,5% de TiO_2, com e sem celulose. Em todas as imagens foi empregada escala de 1 µm.

4.10 Microscopia de Força Atômica

As análises AFM foram obtidas em equipamento NT-MDT, pelo método topográfico e de contraste de fases.

Antes de serem medidas, as amostras foram cortadas e lavadas com etanol para remoção de impurezas. As análises foram realizadas em modo de contato intermitente e em ar. As medidas foram realizadas no Laboratório de ensaios de compósitos e análises térmicas do LADEQ.

5 Resultados e discussões

5.1Síntese eletroquímica das nanopartículas de TiO_2

5.1.1 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por transformada de Fourrier

As Figuras 21 e 22 mostram os resultados das análises de FTIR para essas amostras. A síntese eletroquímica gerou partículas de TiOH no eletrodo de trabalho e em solução.

Após o tratamento térmico das partículas de TiOH (obtidas no eletrodo de Pt, e em solução), a 400ºC por 1 hora, foram obtidas partículas de TiO_2 na forma de um sólido branco. Os precipitados decantados após o preparo da solução de síntese também foram submetidos ao tratamento térmico e analisados. Este material certamente apresenta maior tamanho de partícula, de acordo com o comportamento de sois, que tendem a aumentar o tamanho da partícula com o tempo. Entretanto, as amostras foram analisadas para verificar possíveis diferenças entre as partículas geradas no eletrodo e em solução.

Na região espectral entre 3000 e 4000 cm^{-1} há a sobreposição de diversos sinais, sendo a análise complexa. Dos espectros, observa-se: uma banda larga entre 3625 cm^{-1} e 3102 cm^{-1}, característica de grupos hidroxila associados [25]. Embora tenha sido realizado o tratamento térmico nas amostras TiOH e se constatado por DRX (apresentado no próximo tópico) que houve a formação de TiO_2 na fase anatase, o espectro FTIR acusa a presença de grupos hidroxila, que tanto podem ser provenientes da amostra original, quanto de água que pode ter sido incorporada durante o armazenamento da amostra para FTIR. O pico que se encontra em 1628 cm^{-1} também pode ser atribuído ao grupo hidroxila. Entre 1623 e 1105 cm^{-1} ocorrem sinais atribuídos a Ti-O [33].

A banda na faixa de 900 a 400 cm^{-1} é atribuída às vibrações da ligação Ti-O. Nos espectros das amostras analisadas neste trabalho não foi possível alcançar a região de 400 cm^{-1}, mas pode-se observar da Figura 20 o início da formação da banda, que é melhor definida para as partículas de maior granulometria provenientes do sol e da amostra de partículas precipitadas. Essas partículas precipitadas chegam a ter dimensões micrométricas, como verificado na análise por espalhamento dinâmico de luz, o qual não é apresentado neste trabalho.

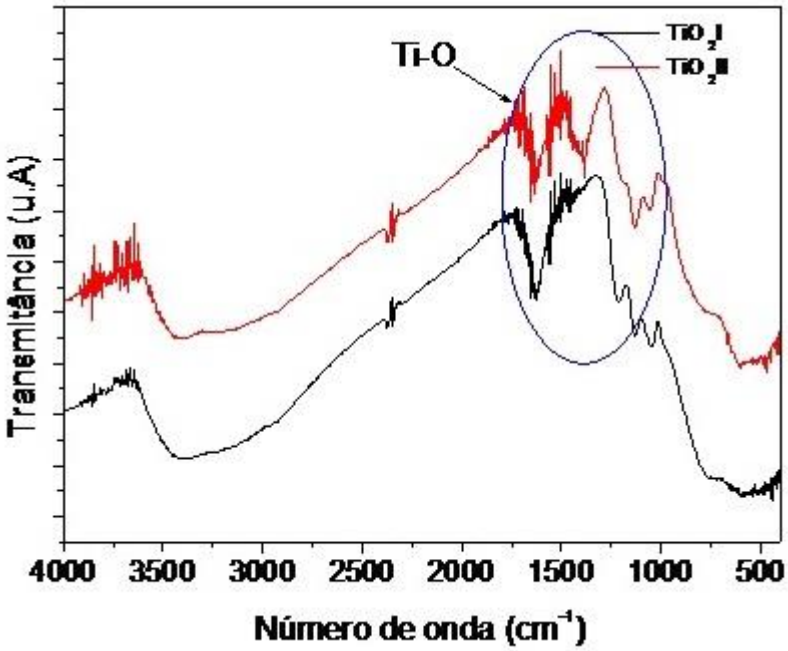


Figura 21. Espectro FTIR obtido para as nanopartículas formadas em solução (I) e para o precipitado (II).

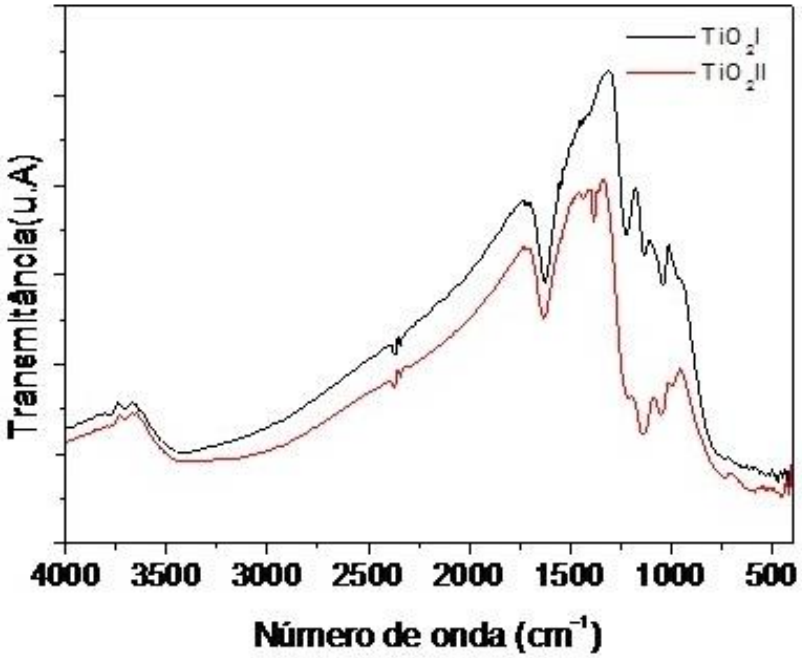


Figura 22. Espectro FTIR obtido para as nanopartículas formadas em solução (I) e no eletrodo (II).

Os espectros obtidos a partir das nanopartículas depositadas no eletrodo e obtidas a partir da solução e do precipitado formado durante a preparação da solução, após tratamento térmico, apresentaram os mesmos picos, o que indica que são partículas da natureza idêntica. Apresentam diferenças sutis que podem ser atribuídas

à concentração de partículas na pastilha, assim como à granulometria das mesmas, como sugerido por Chiang e Whang [33]. Como o rendimento da eletrossíntese é baixo, empregaram-se também partículas do meio reacional, do sol formado durante a eletrossíntese, já que estas apresentam a mesma natureza química. Essas partículas, provavelmente, devem possuir maior dispersão de tamanho.

5.1.2 Difração de raios X

Na Figura 23, é apresentado o difratograma de raios X (DRX) das nanopartículas de TiO_2 obtidas do eletrodo e tratadas termicamente a 400ºC por 1 hora. Observa-se um pico a 2θ= 24,6° correspondente ao plano cristalográfico (101) e atribuído à fase anatase do TiO_2. Outros picos atribuídos à presença de anatase são observados em 2θ= 38,48º e 54,5°. O pico a 2θ=24,6° também pode corresponder à fase brookita, caracterizada por estrutura ortorrômbica cristalina [62].

Observa-se uma predominância dos picos atribuídos à anatase indicando que a fase predominante das nanopartículas é a de anatase cristalina, o que é esperado em uma síntese eletroquímica. A fase anatase cristalina é caracterizada por uma estrutura tetragonal, plano critalográfico (101) mais exposto e garante propriedades fotocatalíticas às nanopartículas de TiO_2 [25].

O tamanho médio das nanopartículas obtidas do eletrodo foi calculado por meio da fórmula de Scherrer mostrada na Equação 1.

$$d = \frac{0{,}9\lambda}{\beta cos\theta} \qquad \text{Equação 1}$$

Onde λ é o comprimento de onda da fonte de radiação de raios X, β é a linha de ampliação na metade da intensidade máxima, depois de subtrair a linha de ampliação instrumental, no ângulo de difração θ.

Dado que λ=1,5406 Å, e obtendo-se β = 0,0507, obteve-se que o tamanho médio das nanopartículas foi de 2,84 nm. As dimensões calculadas por esse método podem embutir um erro, já que podem expressar o tamanho dos cristalitos e não da partícula necessariamente. Entretanto, as dimensões nanométricas foram confirmadas por AFM a ser apresentado no final deste trabalho.

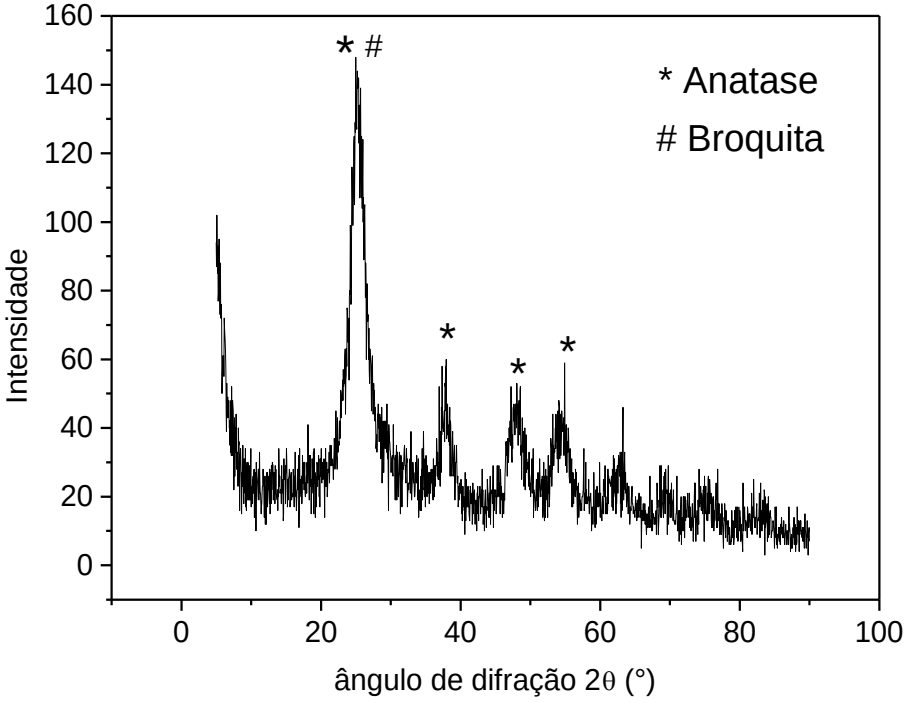
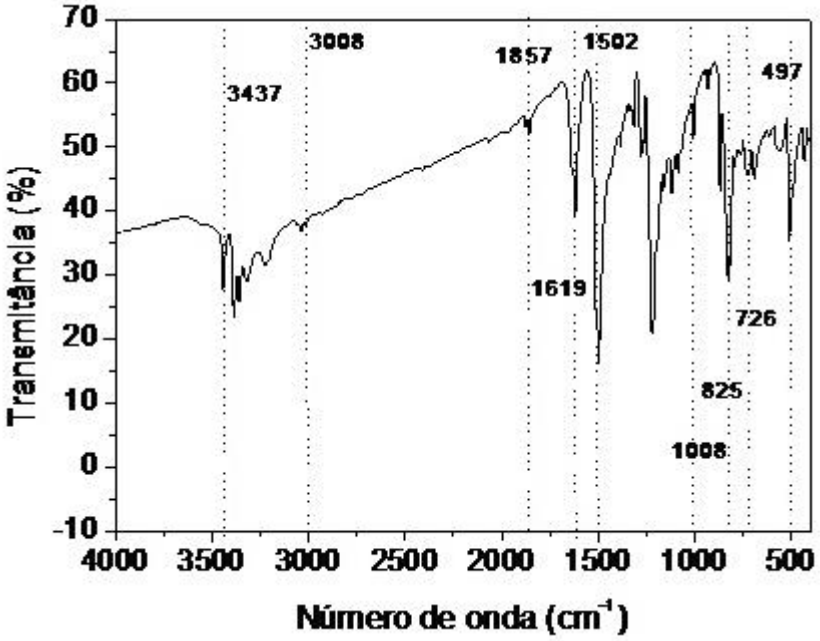


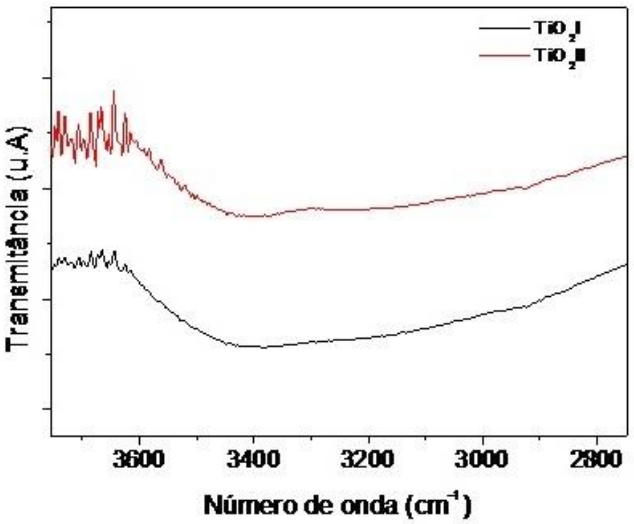
Figura 23. Padrões de difração em raios X de nanopartículas de TiO_2.

5.2 Funcionalização das nanopartículas de TiO_2

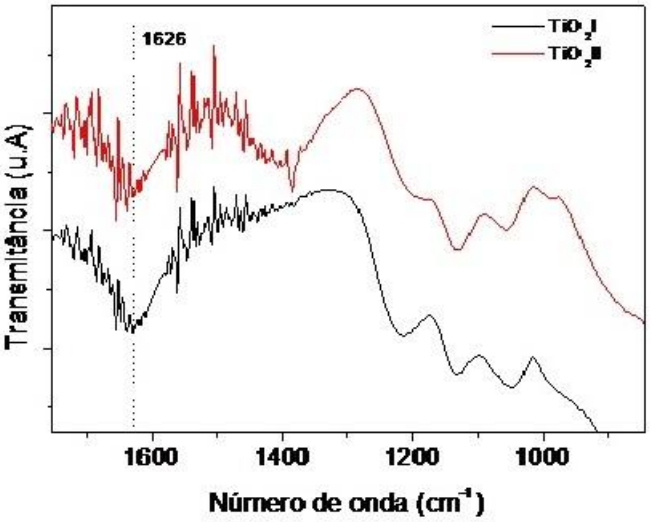
Como o objetivo do trabalho foi formular um nanocompósito de poliimida/TiO_2 empregando-se a abordagem da síntese polimérica a partir da nanopartícula funcionalizada com o precursor da síntese, procedeu-se à funcionalização das mesmas da forma anteriormente descrita. A Figura 24 mostra os espectros FTIR obtidos para as nanopartículas de TiO_2-ODA e regiões de ampliação do espectro da Figura 22 das partículas não funcionalizadas, a título de comparação.



(a)



(b)



(c)

Figura 24. Espectro FTIR obtido para as nanopartículas de TiO_2 funcionalizadas com ODA (a). Ampliação do espectro obtido para as nanopartículas nas regiões de 3775 cm^{-1} a 2775 (b) e 1753 cm^{-1} a 846 cm^{-1}(c).

Tabela 1. Atribuições dos picos presentes nos espectros FTIRs obtidos para as nanopartículas de TiO_2-ODA

Número de onda (cm^{-1}) – TiO_2-ODA	**Número de onda (cm^{-1}) - Referências**	**Intensidade Relativa**	**Atribuições**
688-406	850-400 [5]	s	ν (O-Ti-O)
726	715 [63]	w	ν (N-H)
825	850-750 [63]	s	δ (NH_2)
871	900-690 [63]	s	δ (C-H)flexão fora do plano
1008	1030-921 [64]	s	ν (C-O)
1117	1141-1128 [63]	w	ν (C-O-C)
1502	1600-1430 [63]	s	ν (C=C)
1619	1600 [65]	s	ν (N-Ti)
1857	2000-1700 [63]	w	Ressonância e bandas de combinação
3355, 3382, 3218	3400- 3100	w	N-H associado em aminas secundárias
3437	3450	w	Aminas aromáticas secundárias

Dos espectros FTIR obtidos para as nanopartículas funcionalizadas (Figura 24 (a)) são observados o pico atribuído a δ(NH_2) a 825 cm^{-1}; ao δ(C-H) característico de flexão fora do plano em 871 cm^{-1}; a ν(C-O) em 1008 cm^{-1}; a ν(C-O-C) em 1117 cm^{-1}; ao ν (C=C) a 1502 cm^{-1}; e ao sinal da ressonância e das bandas de combinação em 1857 cm^{-1}. Estes sinais são característicos das moléculas de ODA.

Os picos entre 688 a 406 cm^{-1} podem ser atribuídos à ligação Ti-O-Ti. Observa-se pela Figura 26, a qual ilustra o mecanismo de funcionalização para a formação de TiO_2-ODA, que ocorre a formação de uma ligação Ti-OH no processo de funcionalização das nanopartículas.

Ainda no espectro da Figura 24 (a) é observado um pico a 3437 cm^{-1} característico de aminas secundárias aromáticas, o que indica a formação de ligação covalente entre o ODA e a superfície da nanopartícula de TiO_2, de acordo com o mecanismo da Figura 26.

Na região de ampliação do espectro FTIR das nanopartículas de TiO_2 não funcionalizadas, entre 3775 cm^{-1} a 2775 cm^{-1} (Figura 24 (B)) observa-se uma banda larga, porém, sem definição dos sinais observados no espectro das nanopartículas funcionalizadas, o que corrobora com a ocorrência da formação da ligação com o ODA.

Segundo Cobos [64], o pico que aparece em aproximadamente 1600 cm^{-1} é atribuído à ligação N-Ti. Comparando-se os espectros FTIR das amostras TiO_2-ODA com o espectro das nanopartículas puras, na região de 1753 cm^{-1} a 846 cm^{-1}, observa-se em ambos os espectros um pico próximo a 1600 cm^{-1}. No espectro das nanopartículas funcionalizadas este pico apresenta um formato mais estreito e alongado, diferente do pico observado no espectro das nanopartículas puras e que foi atribuído ao grupo OH. Sendo assim, estes picos podem ter atribuições diferentes. Portanto, o pico observado a 1619 cm^{-1} no espectro das nanopartículas funcionalizadas pode ser atribuído à ligação N-Ti.

Em 3382 cm^{-1} aparece um sinal atribuído à presença de NH_2 livre em amina primária aromática, numa das extremidades da estrutura do ODA preservada e que deverá reagir para a formação do polímero desejado.

A presença de picos atribuídos a N-Ti e a aminas secundárias aromáticas é evidência de que a funcionalização das nanopartículas foi bem sucedida. Estudos por XPS poderiam corroborar esta hipótese e serão realizados futuramente.

5.3 Síntese da membrana nanocompósita

Foram obtidos filmes finos de polímero com boa estabilidade dimensional. A membranas obtidas na ausência e presença de celulose apresentaram cor amarela e marrom, respectivamente (Figura 25).

Em função da placa de petri utilizada na obtenção das membranas por *casting*, diferenças sutis em cor decorrente de diferença de espessura foram observadas numa mesma membrana. As membranas apresentaram heterogeneidade na espessura e houve a formação de bolhas durante a imidização Em trabalhos futuros, o processo de obtenção dos filmes deve ser melhorado, a espessura da membrana controlada e a formação de bolhas prevenida.

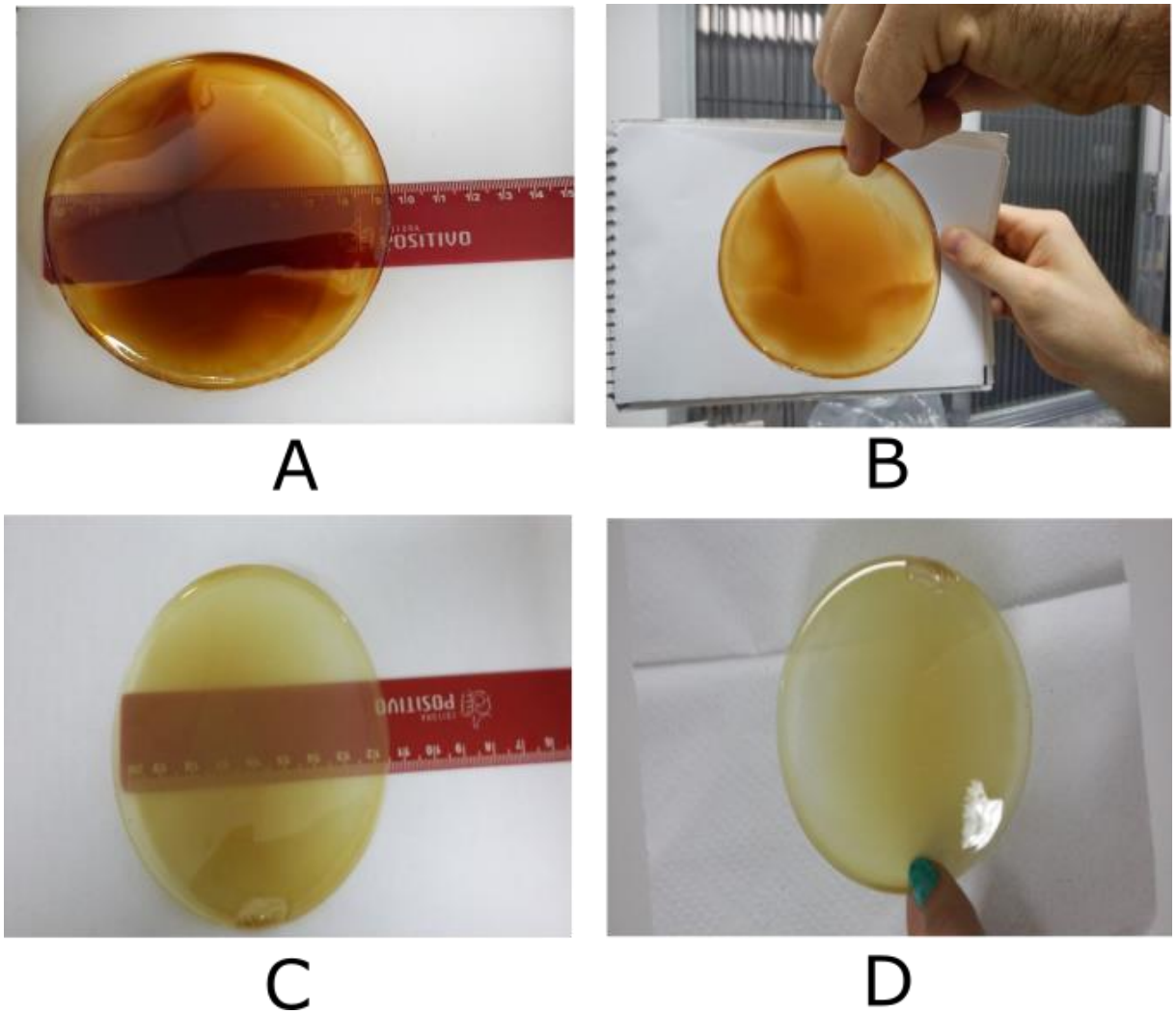


Figura 25. Membranas nanocompósitas de PI/TiO_2 obtidas na presença (A e B) e na ausência (C e D) de celulose.

O mecanismo proposto para a funcionalização das nanopartículas de TiO_2 e a subsequente obtenção das membranas nanocompósitas, com base no que foi apresentado por Peyravi et al.[12] é:

1- A reação dos grupamentos amina da ODA com a superfície das nanopartículas de TiO_2. O grupamento amina se liga ao Ti, gerando uma carga parcial negativa no oxigênio e uma carga parcial positiva no hidrogênio. Para o sistema atingir a neutralidade das cargas, ocorre o rearranjo dos elétrons, com um átomo de hidrogênio migrando do nitrogênio ao oxigênio. Com reações sucessivas, obtêm-se as nanopartículas funcionalizadas, com estruturas de núcleos e ramificações. Os núcleos correspondem às nanopartículas e as ramificações às moléculas de ODA.

2- A reação das moléculas de ODA ligadas à superfície das nanopartículas com o ODPA adicionado na solução. Os grupamentos amina da extremidade livre da ODA atacam os grupamentos carboxila do ODPA, causando abertura das estruturas cíclica, e após o rearranjo de elétrons é obtido o ácido poliâmico ligado às nanopartículas.

3- A imidização térmica do ácido poliâmico. Neste processo, ocorre a desidratação com formação dos anéis de imida. Desta forma, são obtidas membranas de PI com nanopartículas de TiO_2 cristalino (PI/TiO_2).

Essas etapas encontram-se ilustradas da Figura 26 a 29.

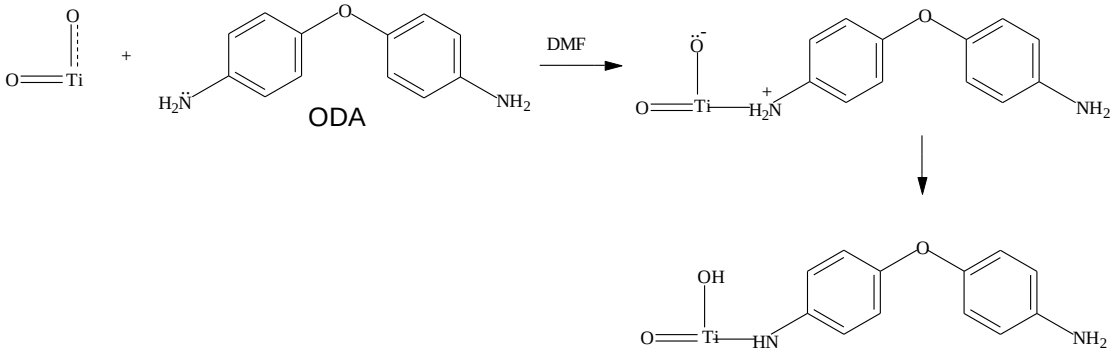


Figura 26. Mecanismo de funcionalização das nanopartículas de TiO_2 com ODA.

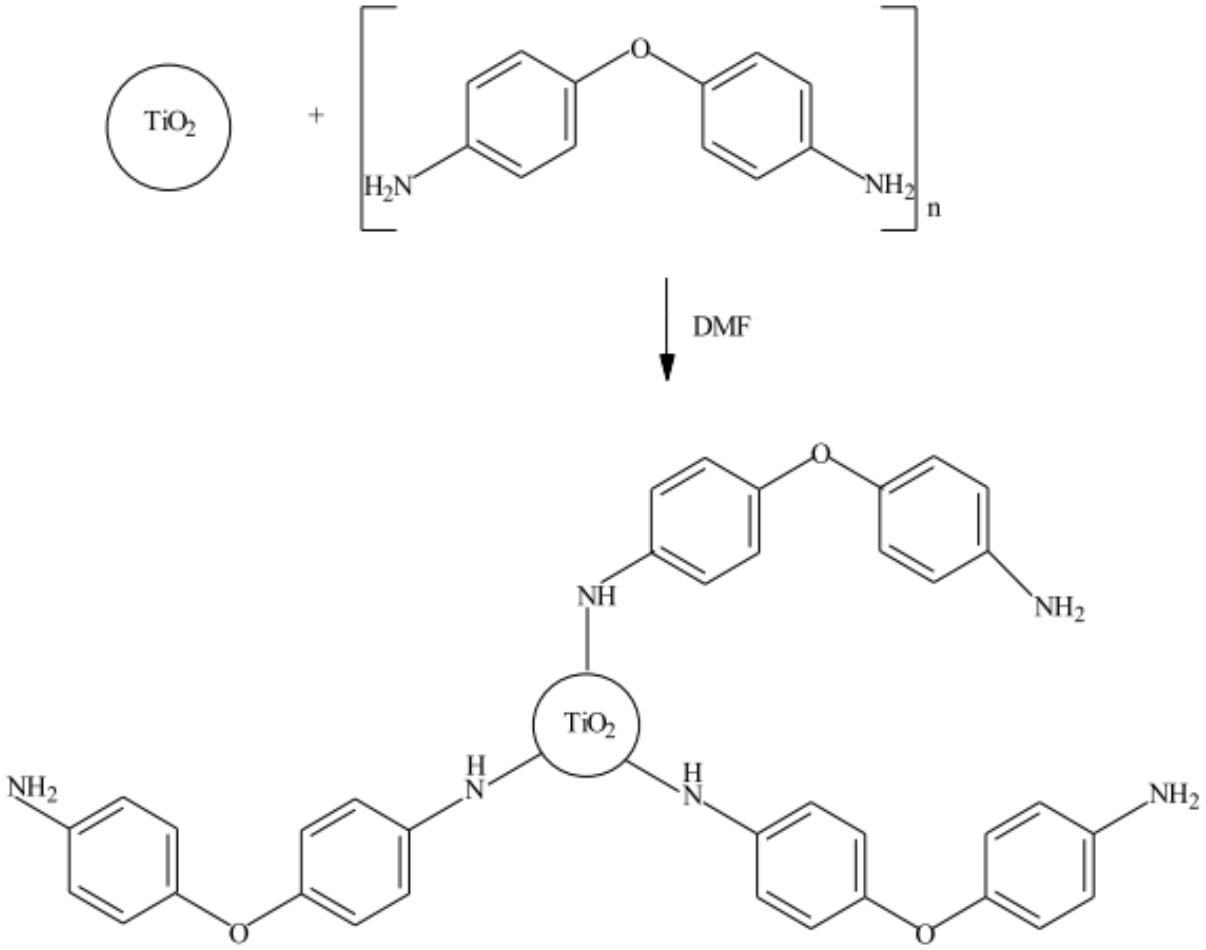


Figura 27. Esquema de funcionalização das nanopartículas de TiO_2.

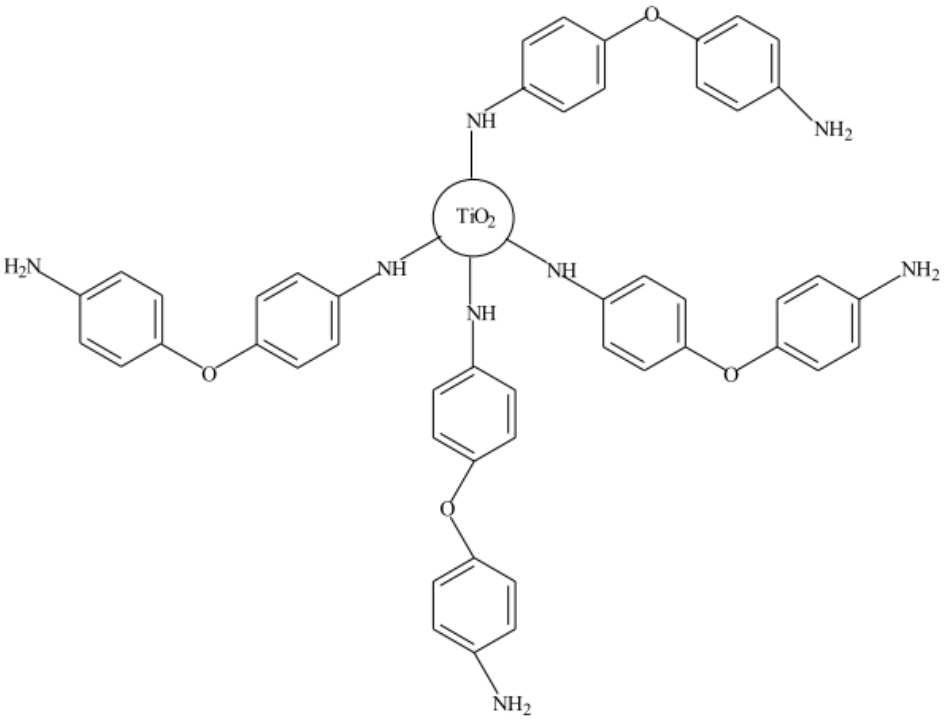


Figura 28. Representação da nanopartícula de TiO_2 funcionalizada com ODA.

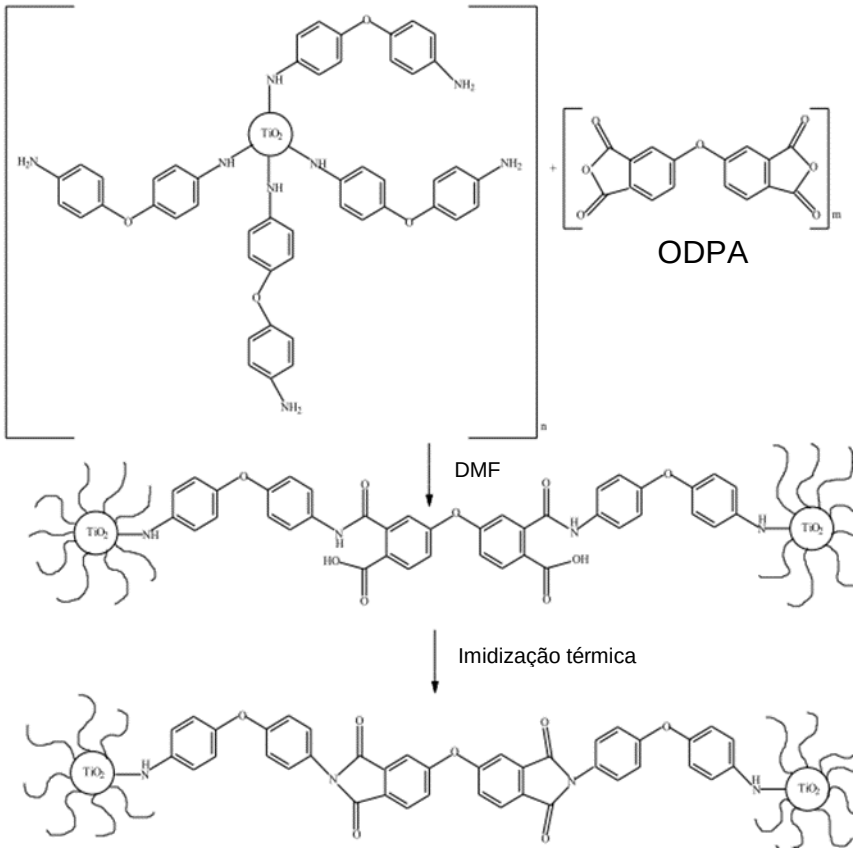


Figura 29. Reações de síntese da PI/TiO_2.

5.2.1 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com transformada de Fourier

As Figuras 30 e 31 mostram os resultados da análise por FTIR para as membranas obtidas na ausência e na presença de celulose, respectivamente. A Figura 32 mostra um detalhe espectral na região compreendida entre 1100 a 400 cm^{-1}.

Nos espectros FTIR obtidos para as membranas nanocompósitas sintetizadas na ausência de celulose (Figura 30), observa-se bandas atribuídas ao δ(C-H) característico de flexão fora do plano a 695 cm^{-1}; ao estiramento C-O próximas de 946 cm^{-1}; a deformações no plano do anel aromático ou de H perpendicular ao plano em 1007 cm^{-1}; à ressonância do anel aromático em 2018, 1893 e 1857cm $^{-1}$; e ao estiramento do C-H alifático em 2872cm^{-1} e 2933 cm^{-1}, que são características dos reagentes utilizados na síntese. Bandas na faixa de 3933 a 3067 cm^{-1} podem ser atribuídas a OH associado, às vibrações N-H e C-H aromático. O sinal do grupo OH pode ser proveniente do estiramento do grupo OH referente à água absorvida ou das vibrações de Ti-OH.

Na região espectral de 850 a 400 cm^{-1} aparecem os sinais relativos às vibrações de Ti-O-Ti, como descrito anteriormente. Em função da baixa concentração de nanopartículas no filme polimérico, essas bandas não são detectadas nos filmes nanocompósitos. Chiang *et al.* [33] detectou sinais fracos dessas bandas em filmes nanocompósitos a partir de 10% em massa de partículas de TiO_2. Nas nossas amostras as nanopartículas foram caracterizadas no filme polimérico por microscopia de força atômica.

O polímero obtido foi uma poliimida aromática. A banda atribuída à deformação angular da imida aparece em 710 cm^{-1} e é uma banda assimétrica (Figura 32). Houve uma sobreposição dos picos de estiramento de C-H característico de flexão fora do plano e de deformação angular da imida. O pico em 729 cm^{-1} é atribuído à flexão CNC. Este pico pode ser observado mais claramente na Figura 32 (b) que mostra a decomposição em funções primitivas Gaussianas da banda centrada em 721 cm^{-1} com ombro em 730 cm^{-1} (no modo absorbância). A presença dos picos de deformação angular de imida e de flexão CNC, juntamente com os sinais dos ν (N-H) a 2445, 2323 e 2275 cm^{-1}, característicos de aminas secundárias evidenciam que houve imidização. Foi observado também um dubleto a 3225 cm^{-1} atribuído a estiramento do grupo NH_2,

que é indicativo de resíduos de reagente ou nanopartícula funcionalizada não reagente. O sinal atribuído à ligação N-Ti foi fraco nestas condições, devido à baixa concentração de nanopartículas. Conforme indicado anteriormente, no estudo por FTIR das nanopartículas funcionalizadas, a ligação N-Ti foi formada e evidencia a funcionalização das nanopartículas.

Os espectros FTIR obtidos para as membranas sintetizadas na presença de celulose (Figura 31) apresentaram o mesmo perfil do espectro da Figura 30. Considerando-se que foram utilizados apenas 4,5% em massa de celulose e as vibrações dos grupos dessas moléculas se encontram nas mesmas regiões espectrais de vibrações relativas ao polímero, tornou-se difícil a identificação das bandas decorrentes da presença de celulose. A presença das fibras de celulose também foi comprovada por Microscopia de Força Atômica a ser apresentada em tópico futuro. *Abidi et al.* [64] estudaram recentemente o espectro FTIR da celulose identificando bandas nas regiões compreendidas entre 3700 e 3000 cm^{-1} relativas às ligações de hidrogênio, de 3000 a 2800 cm^{-1} relativa ao $\nu(CH_2)$ simétrico e assimétrico. De 1500 a 1200 cm^{-1}, há sinal da deformação OH no plano, o $\nu(CH)$, e entre 1200 e 650 cm^{-1} existem bandas relativas ao estiramento antissimétrico C-O-C e o estiramento C-O. Sendo assim há sobreposição das bandas da celulose presente em baixa concentração com as do polímero que compõe a maior fração da amostra.

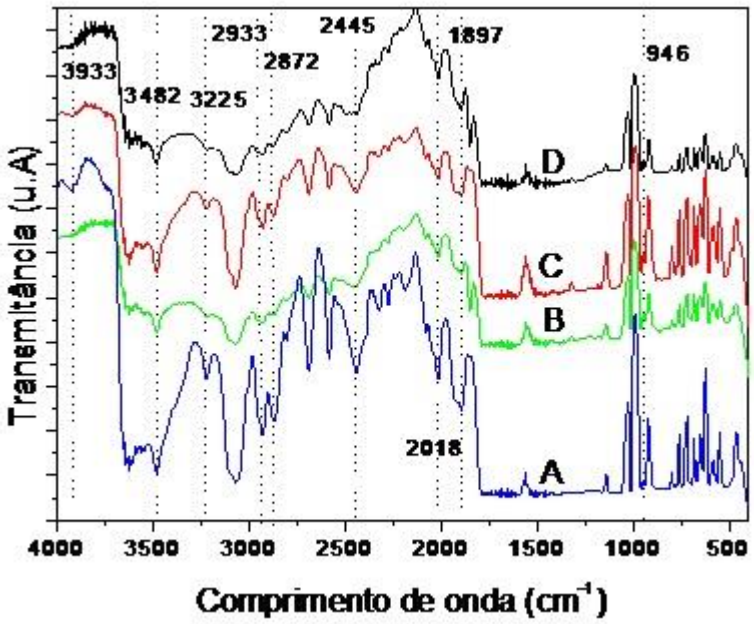


Figura 30. Espectros FTIR obtidos para (A) PI, (B) PI/[TiO_2]=1%, (C) PI/[TiO_2]=2,5%, (D) PI/[TiO_2]=5%

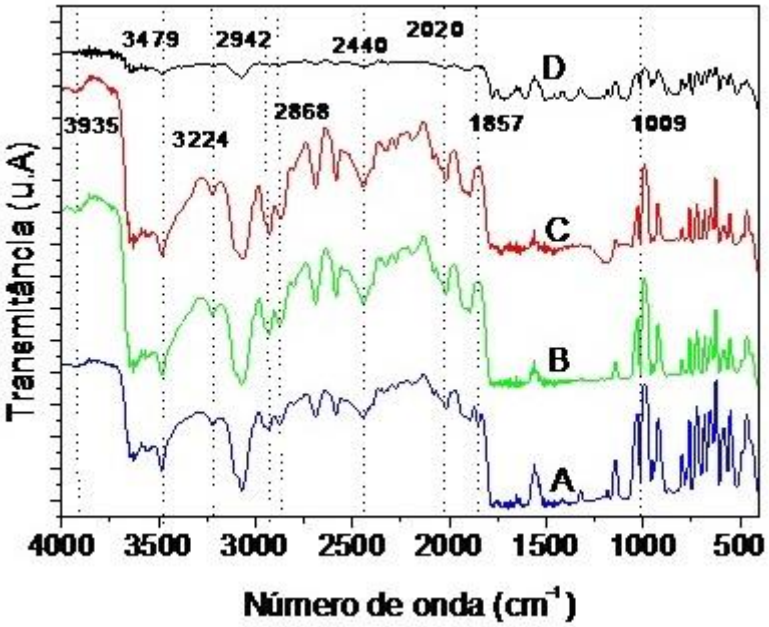
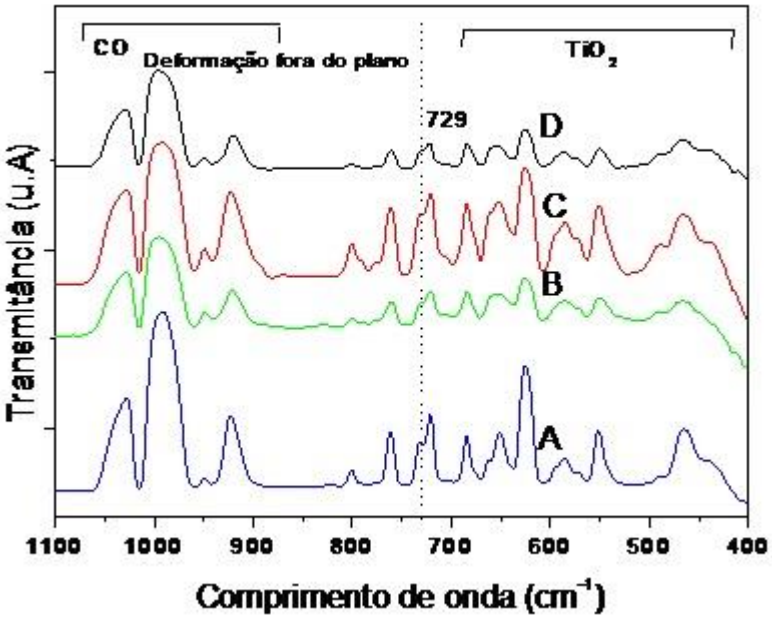
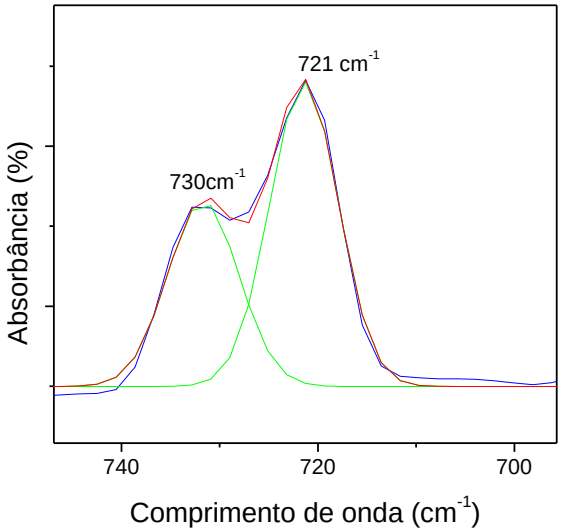


Figura 31.Espectro FTIR obtido para (A) PI/Cel, (B) PI/Cel/[TiO_2]=1%, (C) PI/Cel/[TiO_2] = 2,5%, (D) PI/Cel/[TiO_2]=5%



(a)



(b)

Figura 32. (a) Ampliação dos espectros FTIR obtidos para as membranas de PI pura e nanocompósitas, na faixa de 1100 a 400 cm^{-1} e (b) decomposição em funções primitivas Gaussianas da banda em 721 cm^{-1} com ombro em 730 cm^{-1} presente no espectro A das membranas nanocompósitas sem celulose. (A) PI/Cel, (B) PI/Cel/[TiO_2]=1%, (C) PI/Cel/[TiO_2] = 2,5%, (D) PI/Cel/[TiO_2]=5%

Tabela 2. Atribuições das bandas presentes nos espectros FTIR das membranas nanocompósitas.

Número de onda (cm^{-1}) – PI/TiO_2	Número de onda (cm^{-1}) – PI/Cel/TiO_2	Número de onda (cm^{-1}) - Referências	Intensidade Relativa	Atribuições
710	709	710 [63]	s	Deformação angular do grupo imida
729	729	725 [66]	s	Flexão fora do plano CNC
747	747	850-750 [63]	s	δ (NH_2)
695	699	900-690 [63]	w	δ (C-H)$_{\text{flexão fora do plano}}$
1007	1016	1000 [63]	s	Deformações no plano do anel aromático ou de H perpendicular ao plano.
946	959 e 940	1031-921 [64]	s	ν (C-O)
2018, 1893, 1857	2020, 1902 e 1857	2000-1700 [63]	m	Ressonância e bandas de combinação.
2445, 2323 e 2275	2440, 2321, 2276, 2239	2500-2200, 3591-3506 [63]	w	ν (N-H)
2933, 2872	2933 e 2868	2967, 2865 [66]	s	ν (CH)$_{\text{alifático}}$
3225	3215	3400-3100 [63]	s	N-H associado em aminas secundárias
3479	3479	3478	s	Aminas aromáticas secundárias

5.3.3 Difração de raios X

Nas Figuras 33 e 34 são mostrados os difratogramas de raios X das amostras sem e com celulose.

Com exceção das amostras PI/[TiO_2] = 5%, PI/Cel/[TiO_2] = 1% e PI/Cel/[TiO_2] = 5%, os padrões de DRX apresentam uma banda centrada em 20°, evidenciando

estrutura amorfa da PI aromática, como o esperado. A ausência de picos indica que as nanopartículas de TiO_2-ODA não formam clusters grandes suficientes durante a imidização e permanecem dispersas na matriz polimérica. A estratégia de funcionalização das nanopartículas com o precursor ODA e a síntese do PI a partir delas, foi realizada justamente como um meio de imobilizar as partículas na matriz polimérica. Como o ODA possui dois grupos H_2N- terminais, estes podem se ligar a duas diferentes nanopartículas, porém, nesse caso, o tamanho das partículas seria preservado.

As amostras de PI/Cel/[TiO_2] = 1 e 5 % e PI/[TiO_2] = 5% apresentaram adicionalmente picos em 44°, 64° e 76,3° característicos de diversas formas de óxido de titânio, como TiO_2, Ti_3O_5, TiO e Ti_2O.

A partir de 5 % em TiO_2, a concentração de partículas passa a ser significativa e apresenta sinal de difração. A amostra PI/Cel/[TiO_2] = 1%, apresentou um comportamento não esperado.

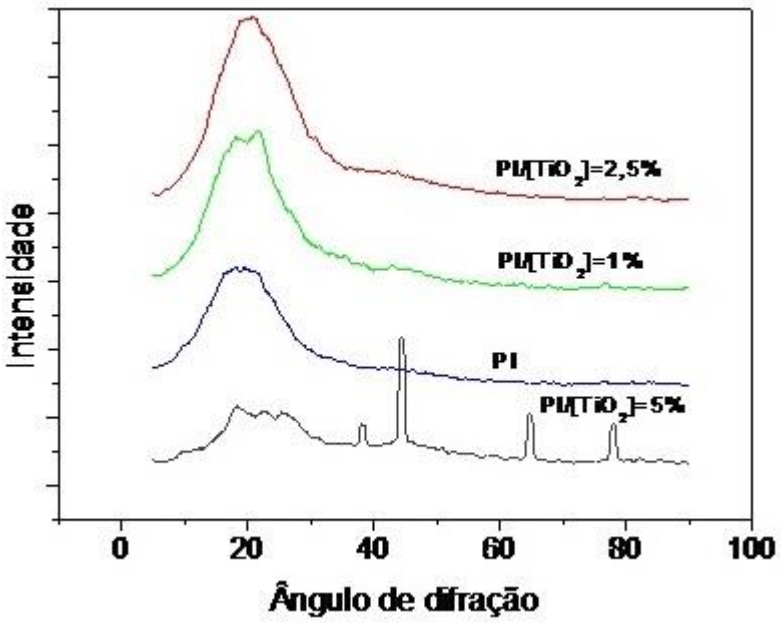


Figura 33. Padrões de DRX para as membranas nanocompósitas PI/TiO_2.

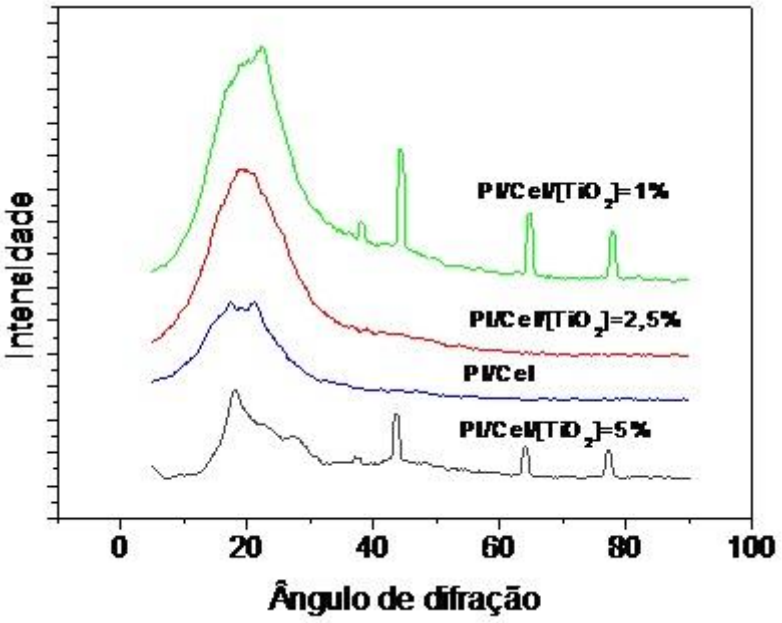


Figura 34. Padrões de DRX para as membranas nanocompósitas de PI/Cel/TiO_2.

5.3.4 Análise Térmica

A Figura 35 mostra as curvas de DSC correspondentes à segunda etapa de aquecimento das amostras de membranas nanocompósitas. O intervalo de temperatura da análise foi determinado após ensaios de TGA realizados previamente.

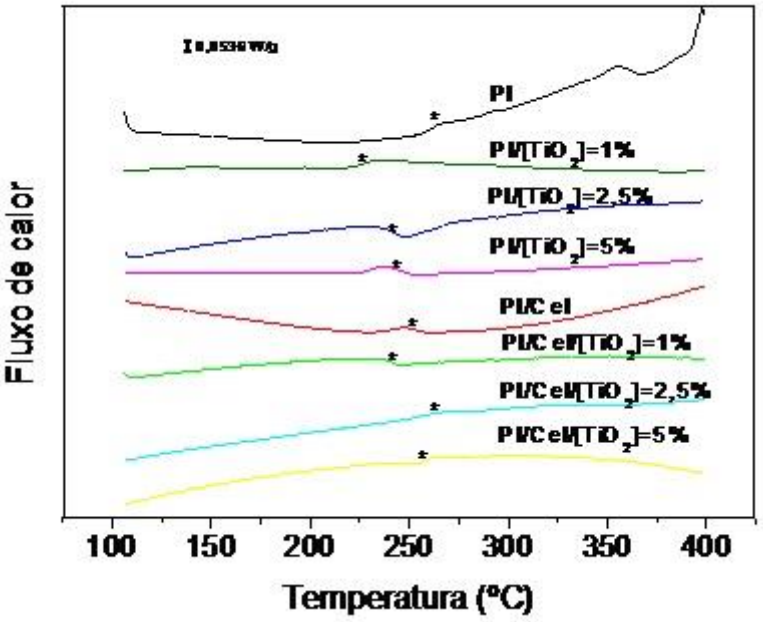


Figura 35. Curvas de DSC obtidas para as membranas nanocompósitas.

Não foi observado nenhum outro evento térmico na faixa de temperatura analisada, exceto as temperaturas de transição vítrea (T_g) para cada uma das amostras. As T_gs e a variação da temperatura durante a transição vítrea (ΔT_{Tg}) encontram-se listados na Tabela 3. Observou-se que o polímero puro (PI) apresenta uma T_g a 264 ºC. Acima de 360 ºC ocorre um evento térmico com essa amostra em particular, provavelmente, associado a uma etapa inicial da degradação do polímero, observada com perda de massa considerável a partir de 390 ºC na análise termogravimétrica (Figura 36). Como não há câmara acoplada ao equipamento de DSC empregado na análise, não foi possível confirmar o evento com imagem.

Ainda na Figura 35, a amostra PI/[TiO_2] = 1% apresentou uma T_g a 225,66 ºC, o que indica que a presença de nanopartículas de TiO_2 neste sistema, em baixas concentrações, a princípio tem o efeito de diminuir a T_g. É possível que as nanopartículas funcionalizadas e empregadas como reagente precursor na síntese polimérica, em baixas concentrações, possam causar um efeito de aumento da mobilidade da cadeia, em vez de diminuição. No entanto, na medida em que a concentração de nanopartículas aumenta de 1% a 5%, ocorre aumento da T_g, indicando que o aumento na concentração de nanopartículas faz prevalecer o efeito esperado de diminuição da mobilidade da cadeia polimérica. Entre os compósitos obtidos com celulose, observa-se que a membrana PI/Cel/TiO_2=2,5% apresentou um comportamento não esperado em relação à T_g. Observa-se na análise por DRX que esta amostra apresentou material mais amorfo em relação aos demais, então, na verdade, o comportamento inesperado é apresentado pela PI/Cel/[TiO_2] = 2,5%. Suspeita-se que a interação dos componentes do nanocompósito nesta concentração de nanopartículas gere propriedades diferenciadas, às quais ainda não foram possíveis de investigar neste estágio do trabalho. Com exceção da amostra PI/Cel/TiO_2 = 2,5%, as amostras obtidas na presença de celulose apresentaram a mesma tendência observada para as amostras sem celulose. Todas as amostras apresentaram ΔT_{Tg}>10 ºC (intervalo de temperatura de transição vítrea), indicando alguma heterogeneidade microestrutural do sistema nanocompósito, o que é compatível com a formação de prováveis e diferentes nanodomínios na matriz polimérica, devido à interação das nanopartículas de TiO_2 com os outros componentes do sistema (PI e celulose). Entretanto, os maiores valores observados não ultrapassam 16 ou 18 ºC.

Tabela 3. Relação da temperatura de transição vítrea (Tg) e do ΔT_{Tg} para com as composições das amostras.

Amostra	T_g (ºC)	ΔT (ºC)
PI	264,73	12,49
PI/[TiO_2] = 1%	225,66	16,35
PI/[TiO_2] = 2,5%	240,72	10,6
PI/[TiO_2] = 5%	252,76	18,09
PI/Cel	251,78	15,07
PI/Cel/[TiO_2] = 1%	241,26	10,61
PI/Cel/[TiO_2] = 2,5%	269,42	12,57
PI/Cel/[TiO_2] = 5%	257,91	10,60

Nas Figuras 36 e 37 estão apresentadas as curvas termogravimétricas e as curvas de termogravimetria derivada (DTG) para as amostras estudadas. Observou-se que as membranas apresentam três processos de perda de massa, o primeiro processo foi atribuído à perda de água de no máximo 1% (Tabela 4), o segundo processo à decomposição de componentes voláteis e/ou resíduos da síntese (Tabela 5), e o terceiro à decomposição da matriz polimérica (Tabela 6).

A perda de massa de componentes voláteis ocorreu entre 170 ºC e 337 ºC. A decomposição da estrutura da matriz polimérica se iniciou de 393 ºC a 460 ºC e terminou de 814 ºC a 847 ºC, variando com a composição da amostra. Foram observadas perdas de massa de aproximadamente 40% e temperaturas de velocidade de decomposição máximas entre 568 e 583 ºC. Observou-se um aumento da temperatura inicial de degradação térmica, com o aumento da massa de nanopartículas de 1 a 2,5 %, seguida de uma pequena diminuição a 5 %. Na literatura, são empregadas maiores porcentagens de massa, entretanto, se há algum ganho na separação de gases, a partir de 5 ou 10 % em massa de nanopartículas, há perda de estabilidade térmica também. Foi observada massa residual acima de 50%, concordante com valores encontrados na literatura para sistemas similares. Observou-se uma tendência à diminuição da temperatura inicial da perda de líquidos e compostos voláteis com a presença das nanopartículas e da celulose, assim como o aumento da estabilidade térmica do polímero. Deve ocorrer a formação de domínios hidrofílicos na presença das nanopartículas e da celulose, facilitando a saída das moléculas.

As observações anteriores foram confirmadas pelo estudo das curvas de DTG. Nos picos referentes à terceira perda de massa nas curvas de DTG foi observado um ombro em maiores temperaturas. Foi então realizado um estudo de decomposição do pico em funções primitivas Lorenzianas, considerando-se duas contribuições para a sua área. Os valores obtidos para a porcentagem de cada contribuição, para o pico principal e para o ombro, são mostrados na Tabela 7. Observou-se que há dois processos envolvidos na decomposição da matriz polimérica. Embora nenhuma análise complementar tenha sido realizada, surge a hipótese de que a contribuição à maior temperatura (de menor área) possa ser da fração do polímero que interage mais diretamente com as nanopartículas, e que portanto, degrada a temperaturas maiores. A interação entre o polímero e a nanopartícula será estudada por XPS em trabalhos futuros.

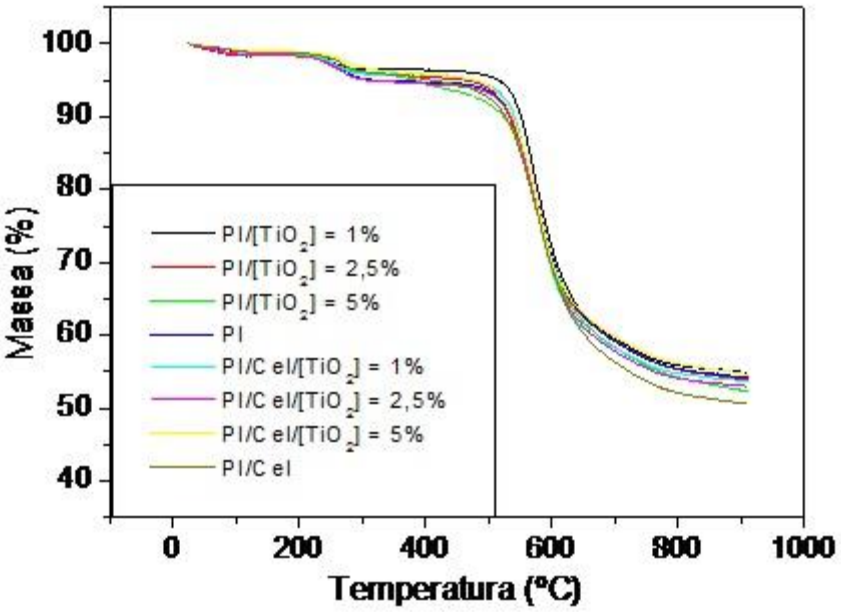


Figura 36. Perfil termogravimétrico das membranas nanocompósitas.

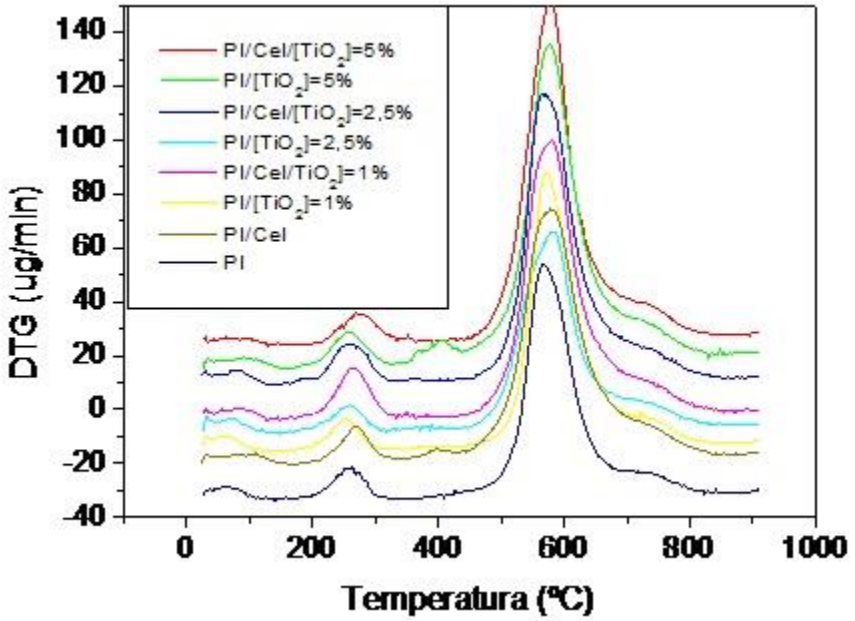


Figura 37. Relação do diferencial da massa por minuto (DTG) com a temperatura (ºC).

Tabela 4. Temperaturas iniciais e finais de (T_{id} e T_{fd}) associadas à desidratação das membranas e os valores de perda de massa (%).

Amostra	T_{id} (ºC)	T_{fd} (ºC)	Perda de massa (%)
PI	32,3	121,7	1,0
PI/[TiO_2] = 1%	36,1	110,6	1,0
PI/[TiO_2] = 2,5%	47,1	117,9	1,1
PI/[TiO_2] = 5%	69,4	151,5	0,8
PI/Cel	65,8	155,1	0,8
PI/Cel/[TiO_2] = 1%	47,1	129,1	0,9
PI/Cel/[TiO_2] = 2,5%	58,3	129,1	0,8
PI/Cel/[TiO_2] = 5%	58,3	129,1	0,6

Tabela 5. Temperaturas iniciais e finais de (T_{id} e T_{fd}) associadas à decomposição de componentes voláteis e valores de perda de massa (%) dos filmes nanocompósitos de PI; PI/TiO_2; PI/TiO_2/celulose; PI/celulose.

Amostra	T_{id}(ºC)	T_{fd}(ºC)	Perda de massa (%)
PI	181,96	311,64	3,79
PI/[TiO_2] = 1%	181,24	307,83	2,35
PI/[TiO_2] = 2,5%	185,05	319,01	2,12
PI/[TiO_2] = 5%	203,61	324,01	2,64
PI/Cel	199,80	322,82	2,71
PI/Cel/[TiO_2] = 1%	188,62	334,00	2,85
PI/Cel/[TiO_2] = 2,5%	203,61	322,82	3,39
PI/Cel/[TiO_2] = 5%	214,80	334,00	2,48

Tabela 6. Temperaturas iniciais e finais de (T_{id} e T_{fd}) associadas à decomposição da matriz, a temperatura máxima de decomposição (T_{max}) e às massas residuais.

Amostras	T_{id} (ºC)	T_{fd} (ºC)	T_{max}(ºC)	Massa Residual (%)
PI	408,48	810,60	568,61	54,17
PI/[TiO_2] = 1%	453,21	814,40	579,80	54,84
PI/[TiO_2] = 2,5%	434,41	803,22	583,60	53,95
PI/[TiO_2] = 5%	445,60	832,96	579,80	52,27
PI/Cel	434,41	810,60	579,80	50,56
PI/Cel/[TiO_2]=1%	438,22	825,60	579,80	53,63
PI/Cel/[TiO_2]=2,5%	438,22	821,78	575,99	54,61
PI/Cel/[TiO_2]=5%	438,22	810,60	579,80	50,56

Tabela 7. Valores das porcentagens das áreas dos picos de degradação obtidos pelas decomposições primitivas lorenzianas das curvas de DTG.

Amostras	Normalização de P1	Normalização de P2
PI	92,18	7,82
PI/[TiO_2] = 1%	82,39	17,61
PI/[TiO_2] = 2,5%	91,74	8,26
PI/[TiO_2] = 5%	83,18	16,82
PI/Cel	86,93	13,07
PI/Cel/[TiO_2] = 1%	86,13	13,87
PI/Cel/[TiO_2] = 2,5%	83,91	16,09
PI/Cel/[TiO_2] = 5%	88,59	11,41

5.3.5 Espectro UV-vis

A Figura 38 mostra o espectro UV-vis para os as membranas de PI, PI/Cel, PI/TiO_2 e PI/Cel/TiO_2.

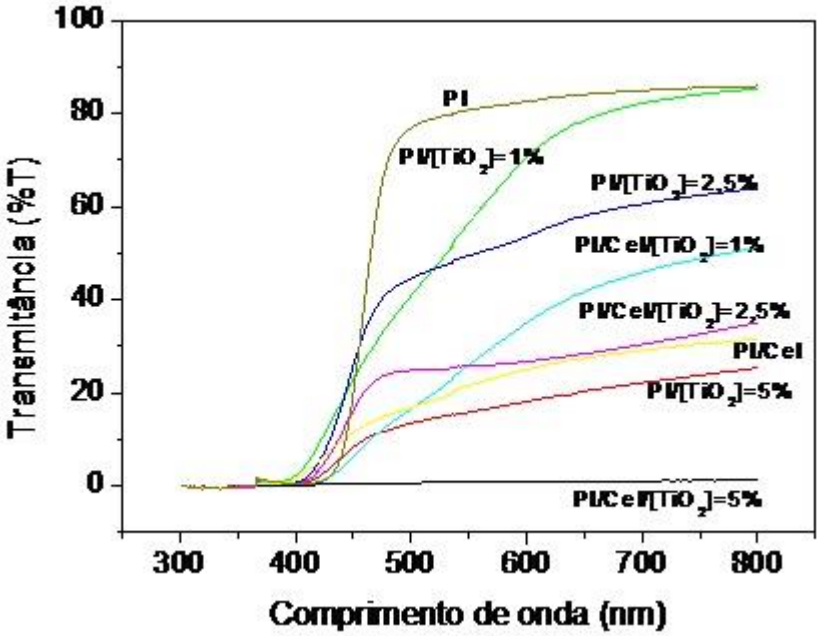


Figura 38. Espectros Uv-vis obtido para as membranas PI, PI/Cel PI/[TiO_2] e PI/Cel/[TiO_2].

Foi observado que a PI pura apresentou transmitância um pouco acima de 80% e a PI/[TiO_2] =1% não apresentou um decréscimo significativo neste parâmetro.

Porém, com o aumento da concentração de nanopartículas de 1% até 5%, houve um decréscimo significativo na transmitância. A presença da celulose foi mais uma contribuição para o decréscimo da transparência das amostras. A redução da transmitância com o aumento da concentração de nanopartículas e com a presença de celulose é devido ao aumento do índice de refração, e consequentemente maior reflexão. Isso mostra o turvamento das membranas causado pela celulose. As bandas de absorção presentes na região do UV-vis são resultado de transferências de carga da unidade cromófora dos segmentos Ti-O-Ti para a estrutura da PI [67].

5.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens MEV da superfície das amostras são mostradas na Figura 39 e 40, para as membranas de PI pura, PI/TiO_2, PI/Cel e PI/Cel/TiO_2. Da Figura 39 observa-se para a membrana PI pura uma superfície homogênea com regiões dispersas de pequenos aglomerados. Essas formações foram observadas também no trabalho desenvolvido por Liu et al. [6] e atribuídas a aglomerados eventuais de PI. Foram observadas também algumas linhas retas que podem ser atribuídas a formações resultantes do molde empregado (Placa de Petri) ou a danos realizados na membrana durante o armazenamento com membrana de mesma composição. Essas mesmas formações são observadas nas amostras com nanopartículas de TiO_2. Não são observados aglomerados de nanopartículas em escala micrométrica, que pela análise através da equação de Scherrer apresentaram dimensão de 2,84 nm. A análise por AFMde membranas contendo 2,5% de nanopartículas mostrou que as maiores partículas observadas alcançaram tamanhos de 18 – 40 nm, portanto, não detectáveis por MEV.

Na Figura 40 observam-se basicamente as mesmas formações, porém observa-se na Figura 40 (b) uma orientação dos aglomerados citados anteriormente. Esta pode ser atribuída à formação da PI em volta das fibras presentes no compósito. Esta formação deverá ser comprovada por AFM. Não pode ser atribuída nenhuma diferença morfológica em função da variação da concentração de nanopartículas, já que estas não ultrapassaram 5% em massa. Trabalhos similares na literatura usam até 40% de partículas, concentrações estas que certamente induzem mudanças morfológicas e alteração de fase.

As imagens MEV de seção transversal (Figura 41) mostram uma estrutura com canais presentes na membrana sem celulose, podendo ser indicativo da porosidade da membrana. Já para a membrana com celulose esta estrutura é perturbada e desordenada, o que pode alterar o transporte de moléculas gasosas em testes futuros. A diferença da morfologia na imagem das secções transversais entre as membranas obtidas na ausência e presença de celulose é uma evidência de que a celulose altera a estrutura do nanocompósito, podendo contribuir para uma via de transporte de gás tortuosa, a ser verificado em trabalhos futuros.

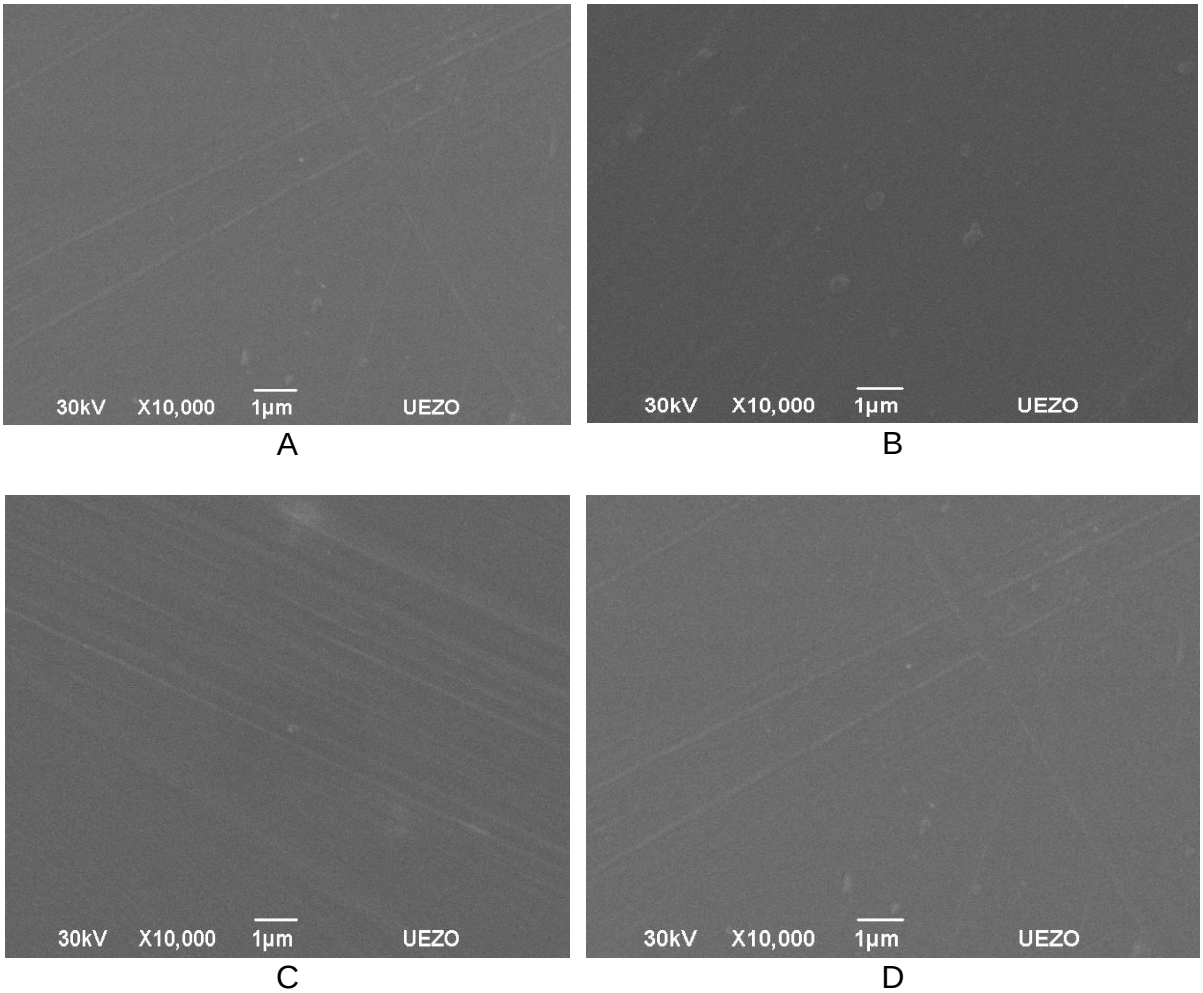


Figura 39. Poliimida pura (A) e com 1% (B), 2,5% (C) e 5% (D) de TiO_2.

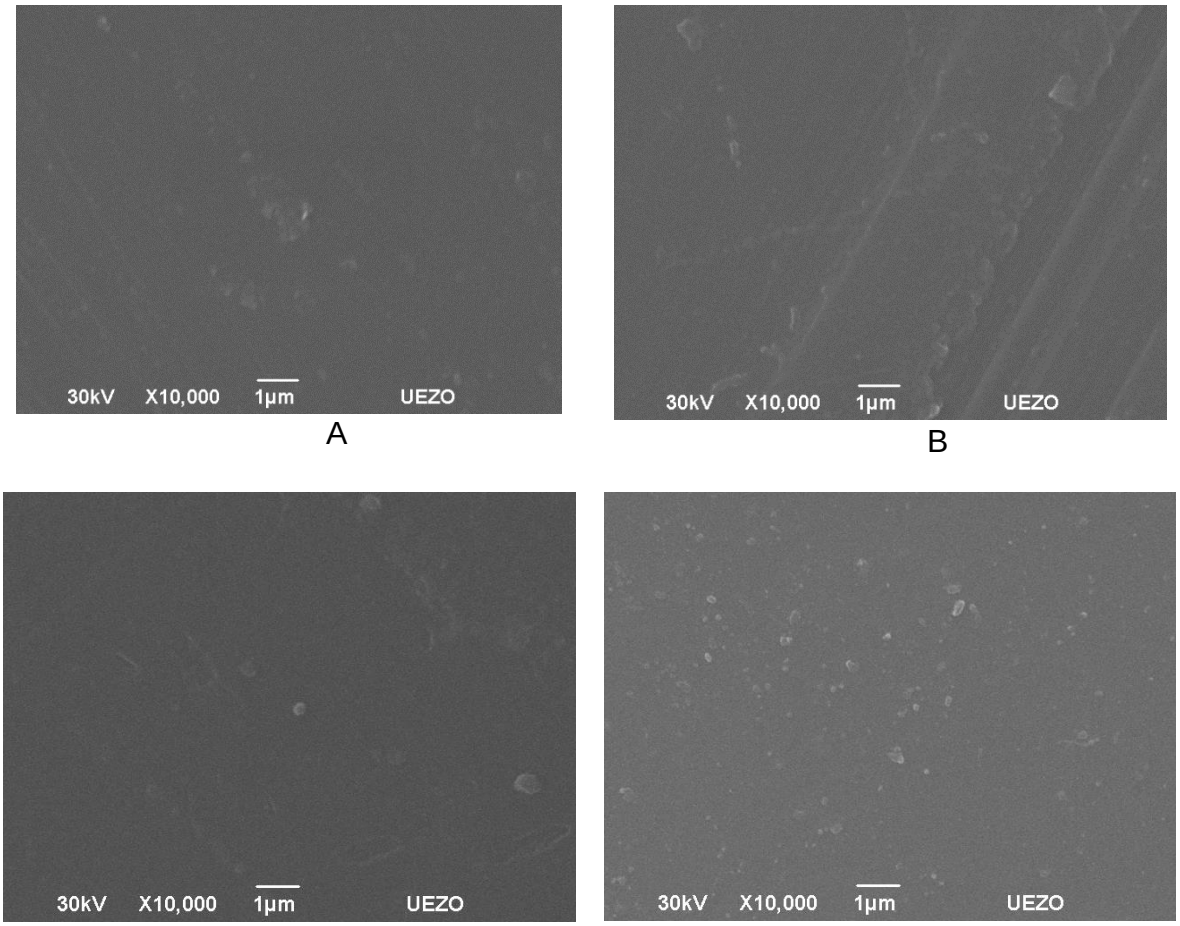


Figura 40. Poliimida om celulose (A) e com 1% (B), 2,5% (C) e 5% (D) de TiO_2.

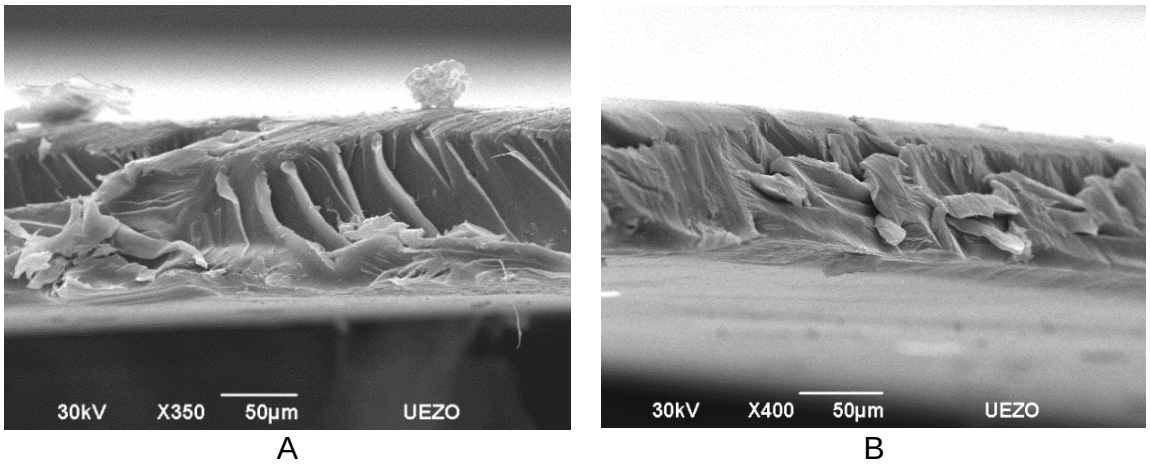


Figura 41. Imagens transversais das membranas de poliimida com 2,5% de TiO_2 sem (A) e com celulose (B).

5.3.7 Microscopia de Força Atômica

Foi realizado um estudo por AFM para análise em nível nanométrico. Mostram-se ilustrativamente algumas imagens de AFM, as quais se repetiram em diferentes amostras. A Figura 42 mostra a imagem de AFM obtida para a membrana PI/TiO_2 2,5 % na escala de 10 µm. Observa-se formações semelhantes às observadas nas imagens MEV (Figura 39) as quais foram atribuídas à agregação de PI.

A análise PSD para esta membrana se encontra na Figura 43. Na Figura 43 (b) se encontra o gráfico que mostra a distribuição do número de partículas pelo tamanho para a mesma amostra da imagem de (a). Observa-se que o máximo da distribuição está entre 3 a 4 nm em 45% de nanopartículas. Portanto, nas imagens de AFM da Figura 43 (a) as formações observadas não correspondem a agregados de PI, mas sim às nanopartículas de TiO_2. A análise da altura dessas formações visualizadas é da ordem do tamanho médio das nanopartículas obtidas por DRX. Em imagens de AFM é comum haver a convolução da ponta do AFM com a formação analisada, o que pode ampliar muito a dimensão da imagem no eixo horizontal. Foi empregada na análise uma ponta comum e não especial para estudo de nanopartículas. Para ter uma indicação real da dimensão nanométrica, deve-se analisar a altura da formação. Já nas imagens de MEV, as dimensões são muito próximas às reais, portanto, as duas técnicas avaliam duas diferentes estruturas e de escalas diferentes. Maior detalhe poderia ser inferido por análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão associada à EDS, a serem realizadas em trabalhos futuros após otimização do processo de obtenção das membranas.

A Figura 44 mostra a imagem topográfica de outra região da membrana de PI/TiO_2 com uma linha horizontal passando por uma partícula (a), o contraste de fase (b) e o gráfico com o tamanho da partícula marcada pela linha horizontal (c). O tamanho da nanopartícula determinado para esta região da membrana foi de 4,5 nm.

A Figura 45 (a) mostra a mesma amostra com uma linha inclinada passando por duas partículas. Da análise do perfil da região marcado pela linha, foram obtidos tamanhos de 3,2 nm e 2,4 nm para as duas nanopartículas, as quais ficam evidentes na imagem da Figura 44 (b) de contraste de fase. Os valores determinados por este método estão próximos do que foi determinado pela análise de PSD. Uma outra possibilidade para explicar a dimensão horizontal das estruturas na imagem de AFM,

seria a existência de várias partículas alinhadas proximamente, porém, não agregadas em função da funcionalização. Isso poderia ter um efeito de aumentar a dimensão horizontal e não a vertical na imagem. Porém, em função da funcionalização das nanopartículas, espera-se que elas forneçam individualmente sítios de crescimento para as cadeias poliméricas, e não haja grande número de grupos ODA ligados pelas duas terminações às nanopartículas.

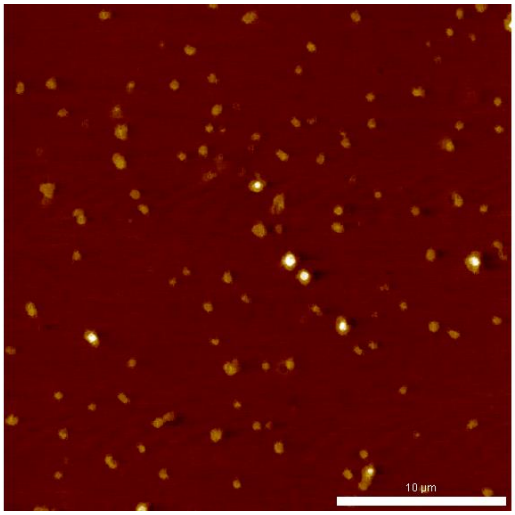
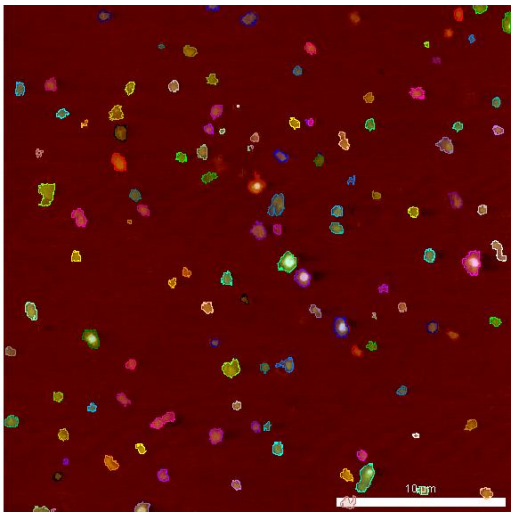
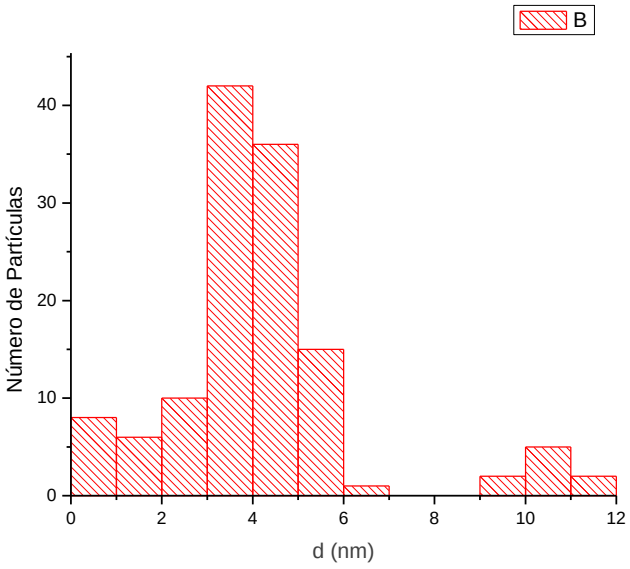


Figura 42. Imagem AFM obtida para a membrana de PI/TiO2.

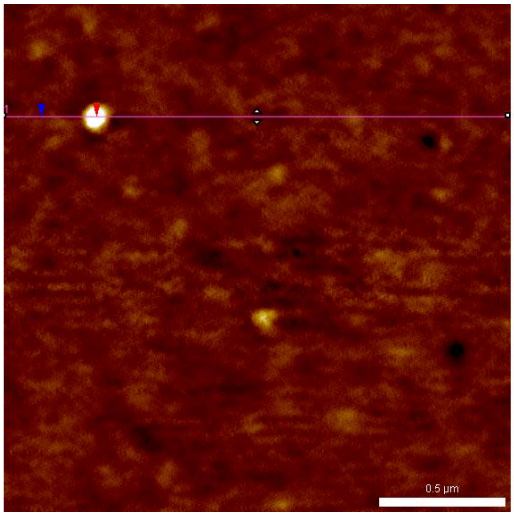


(a)

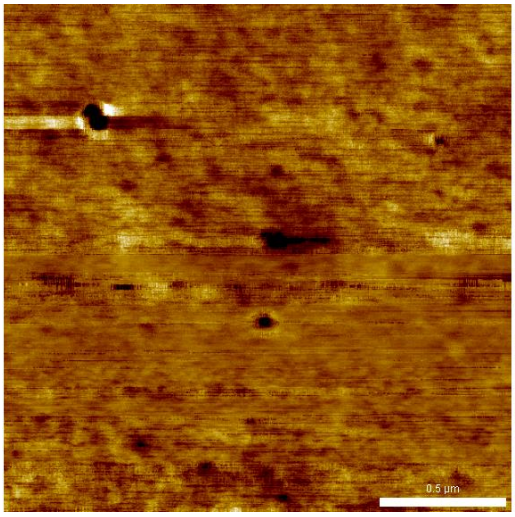


(b)

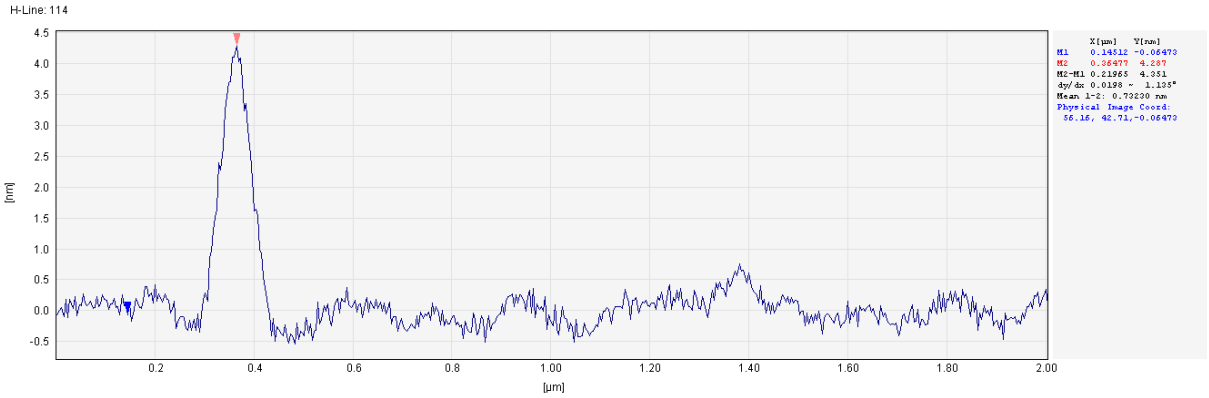
Figura 43. Imagem AFM da membrana PI/TiO_2 (a) e análise PSD da membrana PI/TiO_2 (b).



(a)

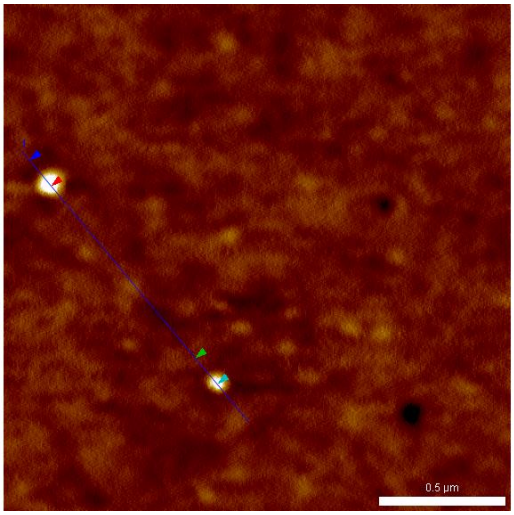


(b)

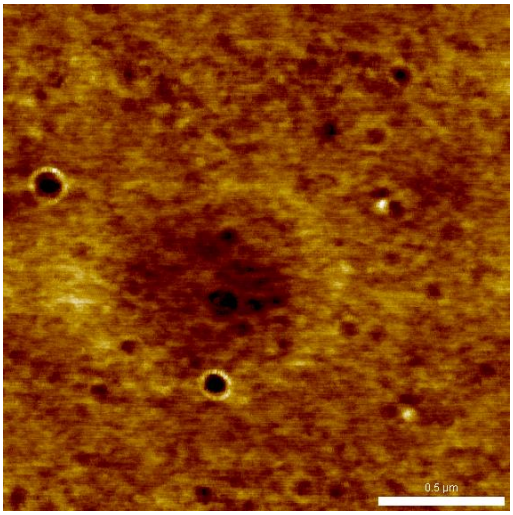


(c)

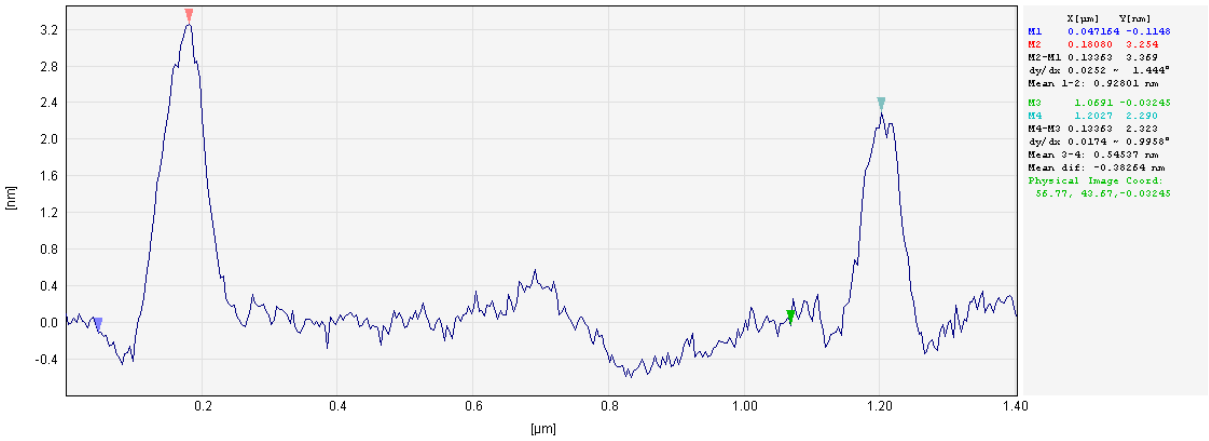
Figura 44. Imagens AFM topográfica (a) e de contraste de fase (b) obtidas para as membranas de PI/TiO_2. O tamanho da partícula interceptada pela linha horizontal presente na imagem topográfica (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 45. Imagens AFM topográfica (a) e de contraste de fase (b) obtidas para as membranas de PI/TiO_2. O tamanho das partículas interceptadas pela linha inclinada presente na imagem topográfica (c).

Na Figura 46 são mostradas as imagens topográficas (a) e (c) e de contraste de fase ((b) e (d)) obtidas para as membranas de PI/Cel/TiO_2 2,5%. A Figura 46 (c) e (d) mostra ampliações das imagens (a) e (b), respectivamente, nas quais podem ser observadas fibras de celulose. Das ampliações, tanto da imagem topográfica quanto de contraste de fase, nota-se que as fibras de celulose estão envolvidas por cadeias de PI, nas quais podem ser notadas nanopartículas. Estas são melhor visualizadas na imagem de contraste de fase ampliada em (d). Esta formação também foi observada nas imagens MEV (Figura 40 (b)). As imagens de contraste de fase evidenciam a

presença de duas fases correspondentes à matriz polimérica e à celulose e diferenciam as nanopartículas.

As análises de AFM mostraram que as nanopartículas estão bem dispersas na matriz polimérica e apresentaram tamanhos próximos ao que foi determinado anteriormente pela fórmula de Scherrer. Portanto, o método proposto no presente trabalho foi bem sucedido na funcionalização das nanopartículas.

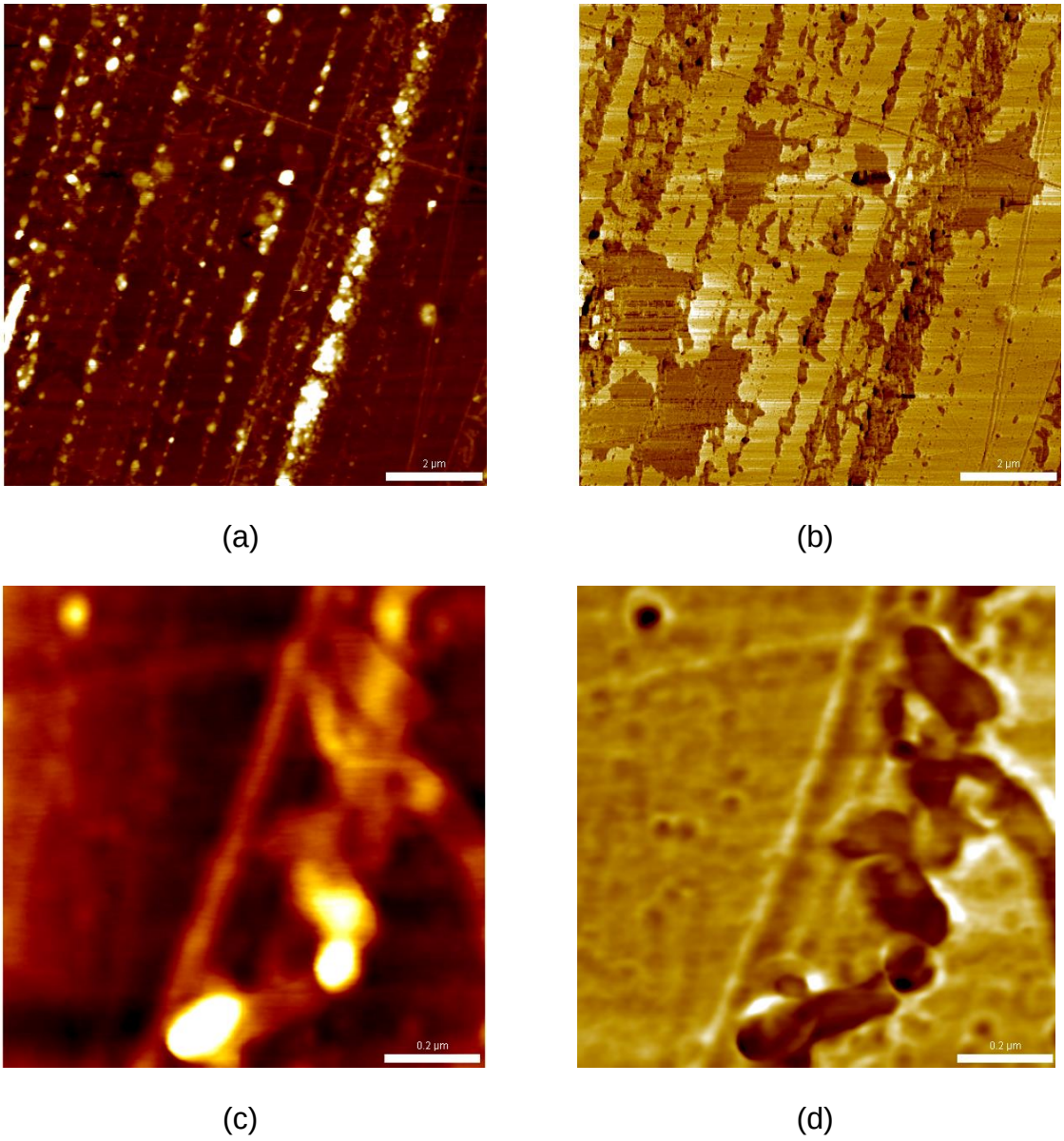


Figura 46. Imagens AFM topográfica (a) e (c) e de contraste de fase (b) e (d) obtidas para as membranas de PI/Cel/TiO_2. Ampliação das imagens (a) e (b) em (c) e(d).

5.4 Síntese preliminar das membranas nanocompósitas nas membrana semi-IPN

Foi realizado um estudo exploratório para obtenção das membranas nas condições semi-IPN (PI/SI e PI/SI/TiO_2) de síntese, empregando-se apenas uma razão em massa de reagentes para formação da rede e PI e PI/TiO_2. Foram obtidas membranas amarelas opacas e quebradiças, com nanopartículas na concentração de 0 a 5%.

Membranas semi-IPN, podem ser obtidas em diversas razões de massa entre a rede e o polímero linear, neste caso, a PI/TiO_2 ou PI. A variação dessas razões certamente levará em trabalhos futuros à obtenção de membranas com estabilidade dimensional maior e boas propriedades mecânicas. Neste estudo, foram obtidas exploratoriamente, duas membranas em apenas uma razão dos polímeros para testar a metodologia de síntese e estas não passaram por várias etapas de tratamento térmico, como as membranas anteriormente estudadas.

Os espectros FTIR obtidos para estas membranas se encontram na Figura 47. A Figura 48 mostra a ampliação desses espectros na região entre 1700 a 400 cm^{-1}.

Foram observadas bandas atribuídas a componentes do DGBA e do nanocompósito PI/TiO_2. As bandas atribuídas ao DGBA por Loureiro [40] e as bandas atribuídas à fase PI/TiO_2, se encontram listadas na Tabela 8 e 9, respectivamente.

A banda a 830 cm^{-1} pode ser atribuída aos ν(C=C-H), ν(C-H), ν(C–H) do anel aromático para-substituído e ν(COC) do epóxi. A banda em 1037 cm^{-1} foi atribuída ao δ C–H do anel aromático para-substituído e ao ν (C–O–C) simétrico; a banda a 1182 cm^{-1} ao δ C–H do anel aromático; a banda a 1239 cm^{-1} ao ν (-C-C-O-C-); a banda em 1292 cm^{-1} ao $\nu(CH_2)$ t e $\nu(CH_2)$ (*twisting* e *wagging*); a banda em 1385 cm^{-1} ao $\nu(CH_3)$ simétrico; a banda em 1473 cm^{-1} pode ser atribuída ao $\nu(-CH_2-)$ e $\nu(CH_3)$ assimétricos e ao ν(C=C) do anel aromático para-substituído; a banda em 1592 cm^{-1} também pode ser atribuída ao ν(C=C) do anel aromático para-substituído e a banda em 2870 cm^{-1} aos $\nu(CH_2)$ e $\nu(CH_3)$ simétricos; a banda em 2870 cm^{-1} e 2933 cm^{-1} foram atribuídas ao ν(C–H) alifático; e as bandas a 3053 cm^{-1} foram atribuídas ao ν(C–H) do epóxi. Bandas em 2961 cm^{-1} podem ser atribuídas aos $\nu(CH_2)$ e $\nu(CH_3)$ assimétricos e ao ν(C–H) alifático. A ausência da banda relativa ao anel do grupo epóxi, em 915 cm^{-1}, presente no DGEBA puro e ausente nos espectros das amostras SIPN sintetizadas

neste trabalho, está relacionada com a reação de abertura do anel e indica que a reação de cura foi completa.

Em relação a fase de PI/TiO_2, foram identificadas a deformação angular do grupo imida a 713 cm^{-1}, a flexão CNC a 720 cm^{-1}, e o ν (C=O) do grupo imida em 1722 cm^{-1} e 1777 cm^{-1}, o que evidencia que a imidização ocorreu durante o processo de reticulação. A presença das bandas em 3356 cm^{-1} e 3228 cm^{-1}, atribuídas ao N-H associado em aminas secundárias, e da banda em 3457 cm^{-1} atribuída a aminas aromáticas secundárias é mais uma evidência da formação de poliimida durante a reação. A banda em 874 cm^{-1} foi atribuída ao $\delta(NH_2)$, evidenciando a presença de resíduo dos reagentes precursores da PI ou do DDS. A banda em 1103 cm^{-1} pode ser atribuída à ligação Ti-O ou Ti-O-C. Outras bandas identificadas foram o δ(C-H) de flexão fora do plano em 694 cm^{-1}; o ν(C-O) em 931 cm^{-1}; o ν (C-O-C) em 1143 cm^{-1}; e o ν (C=C) em 1504 cm^{-1}.

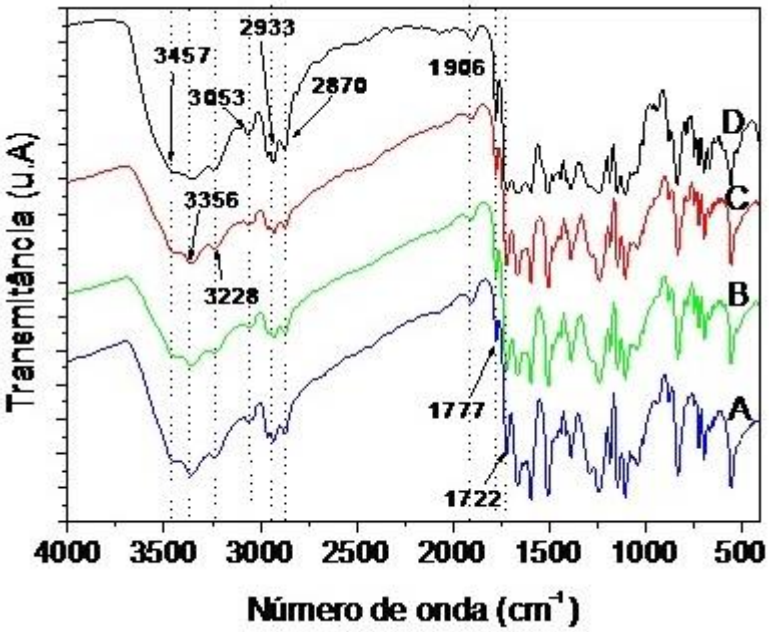


Figura 47. Espectros FTIR obtidos para as membranas sintetizadas nas condições semi-IPN. (A) PI/SI, (B) PI/SI/[TiO_2]=1%, (C) PI/SI/[TiO_2]=2,5% e (D)PI/SI/[TiO_2]=5%.

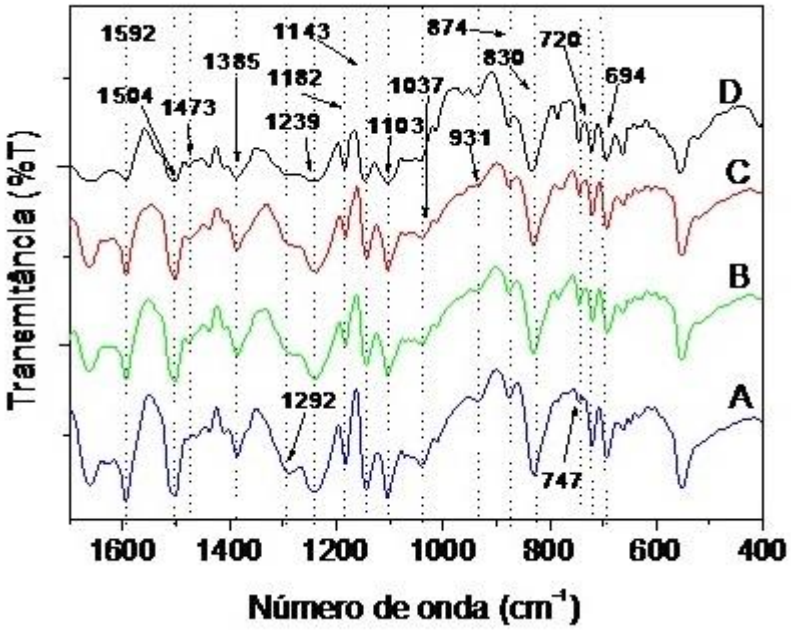


Figura 48. Ampliação do espectro FTIR na região de 1700 a 400 cm^{-1}. (A) PI/SI, (B) PI/SI/[TiO_2]=1%, (C) PI/SI/[TiO_2]=2,5% e (D)PI/SI/[TiO_2]=5%.

Tabela 8. Atribuição dos picos relativos ao DGBA segundo Loureiro [40].

Número de onda (cm^{-1}) - DGBA	**Número de onda (cm^{-1}) Referência [40]**	**Intensidade Relativa**	**Atribuição**
	760-770	w	$\nu(CH_2)$ + $\nu(C–H)_{anel\ aromático\ para\text{-}substituído}$.
830	830-773	m	$\nu(C=C\text{-}H)$ e $\nu(C\text{-}H)$
830	831	s	$\nu(C–H)_{anel\ aromático\ para\text{-}substituído}$ + $\nu(COC)$ (epóxi)
	916	m	$\nu_{assimétrico}$ ( )
1037	1036	m	δ $C–H_{anel\ aromático\ para\text{-}substituído}$ + ν(simétrica) C–O–C.
	1085	m	$\delta(C–H)_{anel\ aromático}$.
1182	1155,1184	s	$\delta(C–H)_{anel\ aromático}$.
1239	1187, 1247	s	ν(-C-C-O-C-)
1292	1297	s	$\nu(CH_2)$ t + ν (CH_2) (twisting e wagging)
1385	1363, 1386	w	ν $(CH_3)_{simétrico}$
1473	1458	m	$\nu(-CH_2-)$ + $\nu(CH_3)_{assimétrico}$ + ν $(C=C)_{anel\ aromático\ para\text{-}substituído}$
1592	1508, 1582, 1608	m	$\nu(C=C)_{anel\ aromático\ para\text{-}substituído}$
2870	2855, 2872	w	$\nu(CH_2)_{simétrico}$ e $\nu(CH_3)_{simétrico}$
2961	2925, 2967	w	$\nu(CH_2)_{assimétrico}$ e $\nu(CH_3)_{assimétrico}$
2870, 2933, 2961	2873, 2930, 2969	w	$\nu(C–H)_{alifático}$
	3038-3000	w	$\nu(C–H)_{aromático}$
3053	3056	w	$\nu(C–H)_{epóxi}$

.

Tabela 9. Atribuição dos picos relativos à fase PI/TiO_2.

Número de onda (cm^{-1}) – PI/TiO_2	**Número de onda (cm^{-1}) - Referência**	**Intensidade**	**Atribuições**
713	710 [63]	s	Deformação angular do grupo imida
720	725 [64]	w	Flexão fora do plano CNC
874	850-750 [63]	w	δ (NH_2)
694	900-690 [63]	s	δ (C-H)$_{\text{flexão fora do plano}}$
931	1031-921 [64]	s	ν (C-O)
1103	1105 [63]	w	ν (Ti-O) e ν (Ti-O-C)
1143	1141-1128 [63]	w	ν (C-O-C)
1504	1600-1430 [63]	w	ν (C=C)
1722 e 1777	1780-1720 [5]	s	ν (C=O)$_{\text{imida}}$
1906	2000-1700 [63]	m	Ressonância e bandas de combinação
3356, 3228	3400-3100	w	N-H associado em aminas secundárias
3457	3450	w	Aminas aromáticas secundárias

6 Conclusões

Foram obtidas com sucesso nanopartículas de TiO_2 por síntese eletroquímica, em eletrodo e em solução. A caracterização por FTIR indicou presença de grupos hidroxila e ligações Ti-O. Os precipitados formados durante a preparação da solução de síntese são de natureza similar às partículas obtidas em eletrodo e em solução. A caracterização por DRX evidenciou que as nanopartículas apresentam estrutura predominantemente de anatase cristalina, após tratamento témico a 400 ^{o}C. O tamanho médio obtido para as nanopartículas obtidas do eletrodo utilizando a fórmula de Scherrer foi de 2,84 nm.

Os espectros FTIR obtidos para as nanopartículas funcionalizadas de TiO_2-ODA evidenciaram a ligação da nanopartícula com o ODA. A presença de bandas atribuídas a N-Ti e a presença de banda de aminas secundárias aromáticas indica que a funcionalização das nanopartículas de TiO_2 foi bem sucedida.

Foram obtidas membranas amarelas e marrons translúcidas de PI/TiO_2 e PI/Cel/TiO_2, respectivamente. As membranas apresentaram boa estabilidade dimensional, porém não foram homogêneas na espessura. Os espectros FTIR das membranas de PI/TiO_2 evidenciaram a presença de imida e aminas secundárias aromáticas, o que comprova que ocorreu a imidização durante o tratamento térmico. Nos espectros obtidos para as membranas de PI/Cel/TiO_2 houve sobreposição dos picos da celulose presente em baixa concentração com os picos do polímero que compõe a maior fração da amostra. Desta forma, as membranas PI/Cel/TiO_2 apresentaram basicamente o mesmo perfil espectroscópico das membranas PI/TiO_2.

As análises DRX da maioria das membranas nanocompósitas evidenciaram estrutura amorfa da PI aromática, e que as nanopartículas de TiO_2 não formaram clusters grandes durante a imidização, e permaneceram dispersas na matriz polimérica. No entanto, os compósitos PI/Cel/[TiO_2] = 1 e 5 % e PI/[TiO_2] = 5 % apresentaram picos característicos de TiO_2 fase anatase. A presença destes sinais em amostras com 5 % em TiO_2, significa que nesta concentração de partículas há sinal de difração. A amostra PI/Cel/[TiO_2] = 2,5% apresentou comportamento diferente dos nanocompósitos obtidos na presença de celulose com outras concentrações de nanopartículas.

As análises de DSC mostraram que inicialmente, as nanopartículas diminuem a T_g, devido ao efeito de aumento da mobilidade da cadeia polimérica, mas com o aumento da concentração de 1 a 5%, contribuem para um certo enrijecimento da cadeia. O comportamento das membranas com celulose, exceto para a amostra PI/Cel/[TiO_2] = 2,5%, mostrou a mesma tendência para a T_g. Ao observar o comportamento da amostra PI/Cel/[TiO_2] = 2,5% nas análises DSC e DRX, conclui-se que a interação dos componentes do nanocompósito nessa concentração de nanopartículas resulta em propriedades diferenciadas que devem ser estudadas em trabalhos futuros. O valor de ΔT_{Tg}>10 ºC é compatível com a formação de nanodomínios na estrutura da matriz polimérica, indicando que houve interação das nanopartículas com outros componentes das amostras, assim como de certa heterogeneidade em escala microestrutural. As análises de TGA mostraram que as membranas apresentaram boa estabilidade térmica em altas temperaturas, e a presença de celulose não a alterou. O estudo das curvas DTG por decomposição em funções Lorenzianas mostrou que uma fração grande da matriz polimérica sai em uma primeira etapa e uma fração menor, atribuída às cadeias poliméricas que crescem mais próximas às nanopartículas, ou melhor, em continuação à elas, se decompõe em temperatura ligeiramente mais alta. Esta segunda perda polimérica em temperatura mais alta corrobora com o fato de que as nanopartículas foram funcionalizadas e cadeias de PEI cresceram como uma extensão das mesmas, de acordo com o modelo proposto neste trabalho.

Os espectros UV-vis mostraram que a presença de celulose e as nanopartículas de TiO_2 têm o efeito de aumentar o índice de refração das membranas, refletindo em menores transmitâncias. As bandas de absorção presentes na região do UV-vis evidenciam transferências de carga dos segmentos Ti-O-Ti para a unidade cromófora da estrutura da PI.

As imagens MEV mostraram que pode ter acontecido aglomerações das cadeias de PI. Nas imagens MEV obtidas para as membranas com celulose foi observada uma orientação dos aglomerados, que pode ser atribuída à formação da PI em volta das fibras presentes e evidenciada em escala micrométrica. Não houve aglomeração significativa das nanopartículas detectável em escala micrométrica, mostrando que a funcionalização atuou adicionalmente, evitando aglomeração das mesmas. As imagens MEV transversais mostraram uma estrutura com canais

presente na membrana sem celulose e desordenada na membrana com celulose. A estrutura desordenada da celulose pode contribuir para uma via de transporte de gás tortuosa.

As imagens AFM mostraram nanopartículas bem dispersas na matriz polimérica. As imagens da membrana PI/Cel/TiO_2 mostraram nanopartículas envolvidas por fibras de celulose e PI, o que está de acordo com a formação observada nas imagens MEV. O pico de distribuição de nanopartículas está entre 3 a 4 nm, próximo do que foi obtido pela fórmula de Scherrer. Isto é mais uma evidência de que a funcionalização das nanopartículas, pelo método proposto no presente trabalho, foi bem sucedida. Maiores evidências devem ser obtidas com análises em XPS futuramente.

O espectro FTIR obtido para as membranas nas condições semi-IPN mostrou contribuições dos componentes do DGBA e de PI/TiO_2. A ausência das bandas atribuídas ao grupo epóxi indica que a reação de cura foi completa, e a presença de bandas atribuídas ao grupo imida evidencia que houve imidização durante o processo de reticulação. Foram obtidas membranas semi-IPN opacas e quebradiças, porém, como foi testada apenas uma razão dos componentes poliméricos, o procedimento de síntese das membranas semi-IPN precisa ser melhorado em trabalhos futuros. Este trabalho exploratório mostrou que a síntese simultânea pode ocorrer, porém, em razão da presença do grupo NH_2 na extremidade do ODA livre, pode eventualmente ocorrer reação desse fragmento com a rede.

Foi possível obter membranas de PI/TiO_2 e PI/Cel/TiO_2 com estabilidade dimensional e resistência térmica, a partir da funcionalização das nanopartículas de TiO_2. A funcionalização das nanopartículas foi bem sucedida. A estabilidade dimensional e a estabilidade térmica são características interessantes para a aplicação na separação de gases em processos de combustão na indústria do petróleo. Porém para que esta aplicação seja possível, as características da membrana devem ser melhoradas. Deve ser feita a homogeneização da espessura da membrana e a prevenção de formação de bolhas durante o tratamento térmico.

7 Perspectivas Futuras

Este foi um trabalho prospectivo, portanto, a partir deste pode ser proposto para trabalhos futuros:

- Caracterizações de nanopartículas por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) dos sois obtidos, sem envelhecimento e por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- Caracterizações das membranas PI/TiO_2 e das nanopartículas por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS), para comprovar a ligação covalente na funcionalização;
- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) associada à EDS para identificar as fases das nanopartículas;
- Ressonância Magnética Nuclear (RMN), para complementar na caracterização espectroscópica do polímero;
- Após uniformizar a espessura das membranas obtidas, realizar medidas de difusão de gases para teste;
- Aumentar a concentração de nanopartículas e observar o efeito nas propriedades das membranas;
- Em relação à obtenção das membranas semi-IPN, devem ser testadas outras razões de massa entre a rede e o polímero linear (PI ou PI/TiO_2). As membranas semi-IPN otimizadas devem ser caracterizadas pelas mesmas técnicas empregadas para a caracterização das membranas PI/TiO_2;

8 Referências bibliográficas

[1] SILVA S. E. **Caracterização do transporte facilitado em membranas contendo biotransportadores para separação do oxigênio**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

[2] CONG H.;RADOSZ M.;TOWLER B. F.;SHEN Y. Polymer - inorganic nanocomposite membranes for gas separation. **Separation and Purification Technology**. v. 55, n. 3, p. 281-291, jul. 2007.

[3]CHUA M. L.; XIAO Y. C.; CHUNG T. Modifying the molecular structure and gas separation performance of thermally labile polyimide-based membranes for enhanced natural gas purification. **Chemical Engineering Science.** v.104, p. 1056–1064, out.2013.

[4] FENG Y.;YIN J.;CHEN M.;SONG M.;SU B.;LEI Q. Effect of nano-TiO_2 on the polarization process of polyimide/TiO_2 composites. **Materials Letters**. v. 96, p.113–116, jan.2013.

[5] TSAI M.; LIU S.; CHIANG P. Synthesis and characteristics of polyimide/titania nano hybrid films. **Thin Solid Films**. v. 515, p.1126–1131,2006.

[6] LIU X.; YIN J.; KONG Y.; CHEN M.; FENG M.; YAN K.; LI X.; SU B.; LEI Q. Eletrical e mechanical property study on three-component polyimide nanocomposite films with titanium dioxide and montmorillonite.**Thin Solid Films**v. 544, p. 352-356, mar. 2013.

[7] KANGO S.; KALIA S.; CELLI A.; NJUGUNA J.; HABIBI Y.; KUMAR R. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review. **Progress in Polymer Science**. v. 38, p.1232–1261, mar.2013.Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003>. Acesso em 11 ago. 2014.

[8] KONG Y.; DU H.; YANG J.; SHI D.; WANG Y.; ZHANG Y.; XIN W. Study on polyimide/TiO_2, nanocomposite membranes for gas separation. **Desalination**. v. 146, p.49-55, mar. 2002.

[9] LU H. T.; TSAI M. H.; TSENG I. H.; CHEN C. J.; HUANG S. L. Morphology, thermal properties, hydrophobicity and O_2/N_2 gas separation performance of 4,4_-oxydiphthalic anhydride-based polyimide/titania hybrids.**Polym Int 2012**. v.61. p. 1136–1143, mar. 2012. Disponível em <http://wileyonlinelibrary.com DOI 10.1002/pi.4191/wileyonlinelibrary.com>. Acesso em 9 nov. 2014.

[10] LIU B.; LI P.; CHEN W.; YU Y. Ex situ synthesis of high-refractive-index polyimide hybridfilms containing TiO2 chelated by 4-aminobenzoic acid. **European Polymer Journal**.v.50, p.54–60, nov. 2013. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.10.028>. Acesso em 11 ago. 2014.

[11] YU Y.; CHIEN W.; WU T.; YU H. Highly transparent polyimide/nanocrystalline-titania hybrid optical materials for antireflective applications. **Thin Solid Films**. v. 520,

p. 1495–1502, ago. 2011. Disponível em <doi:10.1016/j.tsf.2011.08.002>. Acesso em 17 abr. 2014.

[12] PEYRAVI M.; JAHANSHAHI M.; RAHIMPOUR A. ; JAVADI A.; HAJAVI S. Novel thin film nanocomposite membranes incorporated with functionalized TiO2 nanoparticles for organic solvent nanofiltration. Chemical Engineering Journal. v. 241, p. 155–166, dez 2013. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.024>. Acesso em 5 nov. 2014.

[13] CHUA M. L.; XIAO Y. C.; CHUNG T. Effects of thermally labile saccharide units on the gas separation performance of highly permeable polyimide membranes. **Journal of Membrane Science**. v.415–416, p. 375–382, mai. 2012. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.05.022>. Acesso em 14 abr. 2014.

[14] HAN J.; LEE W.; CHOI J. M.; PATEL R.; MIN B. Characterization of polyethersulfone/polyimide blend membranes prepared by a dry/wet phase inversion: Precipitation kinetics, morphology and gas separation. **Journal of Membrane Science**v. 351, p.141–148, jan.2010. Disponível em <doi:10.1016/j.memsci.2010.01.038>. Acesso em 12 fev. 2015.

[15] WANG S.; TIAN Z.; FENG J.; WU H.; LI Y.; LIU Y.; LI X.; XIN Q.; JIANG Z. Enhanced CO_2 separation properties by incorporating poly(ethyleneglycol)-containing polymeric submicrospheres into polyimide membrane. **Journal of MembraneScience**.v.473, p. 310–317, set. 2015.Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.035>. Acesso em 15 jan. 2015.

[16] LUA A. C.; SHEN Y. Preparation and characterization of polyimide–silica composite membranes and their derived carbon–silica composite membranes for gas separation. **Chemical Engineering Journal**. v. 220, p. 441–451, jan. 2013. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.140>. Acesso em 12 fev. 2015.

[17] VANHERCK K.; KOECKELBERGHS G.; VANKELECOM I. F. J. Crosslinking polyimides for membrane applications: A review. **Progress in Polymer Science**. v. 38, p.874– 896, nov.2013. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.11.001>. Acesso em 17 abr. 2014.

[18] YANMING W.;TINGMEI W.; QIHUA W. Effect of molecular weight on tribological properties of thermosetting polyimide under high temperature. **TribologyInternational**. v. 78, p. 47–59, mai.2014. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2014.04.031>. Acesso em 8 set. 2014.

[19] LIAW D. J.; WANG; K.L.; HUANG Y. C.; LEE K. R.; LAI J. Y.; HA C. S. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications.**Progress in Polymer Science.**v. 37, p. 907–974, marc.2012. Disponível em <http://doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.02.005>. Acesso em 2 abr. 2014.

[20] EGUCHI H.; KIM D. J.; WILLIAM J.; KOROS W. K. Chemically cross-linkable polyimide membranes for improved transport plasticization resistance for natural gas separation. **Polymer**.v. 58, p.121-129, jan. 2015. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.12.064>. Acesso em 15 jan. 2015.

[21] HIBSHMAN C.; CORNELIUS C. J.; MARAND E. The gas separation effects of annealing polyimide–organosilicate hybrid membranes. **Journal of Membrane Science**v. 211, p. 25–40, mai. 2003.

[22] CHATZIDAKI E.K.; FAVVAS E. P.; PAPAGEORGIOU S.K.; KANELLOPOULOS N. K.;THEOPHILOU N.V. New polyimide–polyaniline hollow fibers: Synthesis, characterization and behavior in gas separation. **European Polymer Journal**. v. 43, p.5010–5016, set.2007. Disponível em <doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.09.005>. Acesso em 12 fev. 2015.

[23] CHUA M. L.; XIAO Y.; CHUNG T. Using iron (III) acetylacetonate as both a cross-linker and micropore former to develop polyimide membranes with enhanced gas separation performance. **Separation and Purification Technology**. v. 133, p. 120–128, jul. 2014.Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.039>. Acesso em 15 jan. 2015.

[24] SCHOLES C.A.; RIBEIRO C.P.; KENTISH S.E.; FREEMAN B.D. Thermal rearranged poly(benzoxazole)/polyimide blended membranes for CO2 separation. **Separation and Purification Technology**. v.124, p. 134–140, jan. 2014.Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.01.012>. Acesso em 12 fev. 2015.

[25] MADHU, P. K.; BADRINARAYANAN S.; SASTRY M. Nanocrystalline TiO_2 studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states. **Thin Solid Films**. v. 358, p.122-130, set. 1999.

[26] HOJJATI B.; SUI R.; CHARPENTIER P. A. Synthesis of TiO_2/PAA nanocomposite by RAFT polymerization. **Polymer**.v. 48, p.5850-5858, jul.2007. Disponível em <doi:10.1016/j.polymer.2007.07.054>. Acesso em 14 fev. 2015.

[27] RAHMAN M. M.; FILIZ V.; KHAN M.M.; GACAL B.N.; ABETZ V. Functionalization of POSS nanoparticles and fabrication of block copolymer nanocomposite membranes for CO2 separation. **Reactive & Functional Polymers**. v. 86, p.125–133,jul. 2015. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.07.006>. Acesso em 14 fev. 2015.

[28] GAMBINOSSI F.; MYLON S.E.; FERRI J.K. Aggregation kinetics and colloidal stability of functionalized nanoparticles.**Advances in Colloid and Interface Science** ago. 2014. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.07.015>. Acesso em 15 jan. 2015.

[29] TABOADA-SERRANO P.; CHIN C.; YIACOUMI S.; TSOURIS C. Modeling aggregation of colloidal particles. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. v. 10, p. 123 – 132, set. 2005. Disponível em <doi:10.1016/j.cocis.2005.07.003>. Acesso em 16 fev. 2015.

[30] ROMANELLO M.B.; CORTALEZZI M.M.F. An experimental study on the aggregation of TiO_2 nanoparticles under environmentally relevant conditions. **Water research**. v. 47, p. 3887-3898, mar. 2013. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.061> Acesso em 16 fev. 2015.

[31] ROZENBERG B.A.; TENNE R. Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites. **Prog. Polym. Sci**. v. 33, p. 40–112, jul. 2007. Disponível em <doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.07.004>. Acesso em 16 fev. 2015.

[32] CHANG K.; HUANG K.; HSU C.;JI W.; LAI M.; HUNG W.; CHUANG T.; YEH J. Synthesis of ultra-high-strength electroactive polyimide membranes containing oligoaniline in the main chain by thermal imidization reaction. **European Polymer Journal**. v. 56, p. 26-32, abr. 2014. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.03.024>. Acesso em 15 jan. 2015.

[33] CHIANG P.; WHANG W. The synthesis and morphology characteristic study of BAO-ODPA polyimide/TiO2 nano hybrid films. **Polymer**. v. 44, p. 2249–2254, jan. 2003. Disponível em <doi:10.1016/S0032-3861(03)00086-7>. Acesso em 5 nov. 2013.

[34] SOROKO I.; LIVINGSTON A. Impact of TiO2 nanoparticles on morphology and performance of crosslinked polyimide organic solvent nanofiltration (OSN) membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 343, p. 189–198, jul. 2009. Disponível em <doi:10.1016/j.memsci.2009.07.026>. Acesso em 5 nov. 2013.

[35] WENG C.; HUANGA J.; HUANG K.; JHUOA Y.; TSAI M.; YEHA J. Advanced anticorrosive coatings prepared from electroactive polyimide–TiO2 hybrid nanocomposite materials. **Electrochimica Acta**. v. 55, p. 8430–8438, jul(2010). Disponível em <doi:10.1016/j.electacta.2010.07.063>. Acesso em 5 nov. 2013.

[36] LIU X.; YIN J.; KONG Y.; CHEN M.; FENG Y.; WU Z.; SU B.; LEI Q. The property and microstructure study of polyimide/nano-TiO2 hybrid films with sandwich structures. **Thin Solid Films**. v. 544, p. 54–58, mar. 2013. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.100>. Acesso em 17 abr. 2014.

[37]SUN H.; MA C.; YUAN B.; WANG T.; XU Y.; XUE Q.; LI P.;KONG Y. Cardo polyimides/TiO_2 mixed matrix membranes: Synthesis,characterization, and gas separation property improvement. **Separation and Purification Technology**. v. 122, p. 367–375, dez. 2013. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.11.030>. Acesso em 17 abr. 2014.

[38] CAPISTRANO, E. S. M; ANJOS, G. D. C. **Estudo de Membranas Condutoras Protônicas baseadas em semi-IPN com o Poli(estireno-co-álcool-alílico)**.2012.TCC (Graduação) – Curso de Engenharia Química. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

[39] CHIKH L.; DELHORBE V.; FICHET O. (Semi-)Interpenetrating polymer networks as fuel cell membranes. **Journal of Membrane Science**. v.368, p. 1–17, nov. 2010. Disponível em <doi:10.1016/j.memsci.2010.11.020>. Acesso em 17 fev. 2015.

[40] LOUREIRO, F. A. M. **Desenvolvimento de membranas poliméricas nanoestruturadas condutoras protônicas para células a combustivel do tipo**

PEM. 2014. Tese (Doutorado em Ciências). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

[41] KURDI J.; KUMAR A. Structuring and characterization of a novel highly microporous PEI/BMI semi-interpenetrating polymer network. **Polymer**.v. 46, p. 6910–6922, jul 2005. Disponível em <doi:10.1016/j.polymer.2005.06.057> Acesso em 17 fev. 2015.

[42] SINGHA N.R.; KUILA S.B.; DAS P.; RAY S.K. Separation of toluene–methanol mixtures by pervaporation using crosslink IPN membranes. **Chemical Engineering and Processing**. v. 48, p. 1560–1565, set. 2009. Disponível em <doi:10.1016/j.cep.2009.09.002>. Acesso em 17 fev. 2015.

[43] GARG P.; SINGH R.P.; CHOUDHARY V. Selective polydimethylsiloxane/polyimide blended IPN pervaporation membrane for methanol/toluene azeotrope separation. Separation and Purification Technology.v.76, p. 407–418, nov. 2011. Disponível em <doi:10.1016/j.seppur.2010.11.012>. Acesso em 26 fev. 2015.

[44] KURDI J.; KUMAR A. Formation and thermal stability of BMI-based interpenetrating polymers for gas separation membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 280, p.234–244, fev. 2006. Disponível em <doi:10.1016/j.memsci.2006.01.024>. Acesso em 17 fev. 2015.

[45] YU S.; MI F.; SHYU S.; TSAI C.; PENG C.; LAI J. Miscibility, mechanical characteristic and platelet adhesion of 6-O-carboxymethylchitosan/polyurethane semi-IPN membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 276, p.68–80, dez. 2005. Disponível em <doi:10.1016/j.memsci.2005.09.032>. Acesso em 15 fev. 2015.

[46] BESSBOUSSEA H.; VERCHÈRE J.; LEBRUN L. Characterisation of metal-complexing membranes prepared by the semi-interpenetrating polymer networks technique. Application to the removal of heavy metal ions from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**. v. 187, p.16– 28, dez. 2011. Disponível em <doi:10.1016/j.cej.2011.12.079>. Acesso em 17 fev. 2015.

[47] KURDI J.; KUMAR A. Performance of PEI/BMI semi-IPN membranes for separations of various binary gaseous mixtures. **Separation and Purification Technology**. v.53, p.301–311, ago 2006. Disponível em <doi:10.1016/j.seppur.2006.08.003>. Acesso em 17 fev. 2015.

[48] PAN H.; PU H.; CHANG Z.; JIN M.; WAN D. Effects of crosslinkers on semi-interpenetrating polymer networks of Nafion® and fluorine-containing polyimide. **Electrochimica Acta**. v. 55, p.8476–8481, ago. 2010.Disponível em <doi:10.1016/j.electacta.2010.07.076>. Acesso em 17 fev. 2015.

[49] PASCAL T.; MERCIER R.; SILLION B. New semi-interpenetrating polymeric networks from linear polyimides and termosetting bismaleimides.1: Synthesis and characterization of starting components. **Polymer**. v. 30, p. 739-744, nov.1989.

[50] DAL-CIN M.M.; DARCOVICH K.; SAIMANI S.; KUMAR A. Gas separation transport modeling for PDMS coatings on PEI-PEG IPN membranes. **Journal of**

Membrane Science. v.361, p.176–181, jun. 2010. Disponível em <doi:10.1016/j.memsci.2010.05.059>. Acesso em 26 fev. 2015.

[51] SAIMANI S.; DAL-CIN M.M.; KUMAR A.; KINGSTON D.M. Separation performance of asymmetric membranes based on PEGDa/PEI semi-interpenetrating polymer network in pure and binary gas mixtures of CO2, N2 and CH4. **Journal of Membrane Science**. v. 362, p.353–359, 2010. Disponível em <doi:10.1016/j.memsci.2010.06.045>. Acesso em 26 fev. 2015.

[52]PASCAL T.; MERCIER R.;SILLION B.New semi-interpenetrating polymeric networks from linear polyimides and termosetting bismaleimides.2: Mechanical and thermalpropertiesof blends.**Polymer**. v. 31, p. 78-83, abr. 1989.

[53] TAKEICHI T.; GUO Y.; RIMDUSIT S. Performance improvement of polybenzoxazine by alloying with polyimide: effect of preparation method on the properties. **Polymer**. v. 46, p. 4909–4916, marc. 2005. Disponível em <doi:10.1016/j.polymer.2005.03.096>. Acesso em 17 fev. 2015.

[54] HUO S., WU G.; CHEN J.; LIU G.; KONG Z. Curing kinetics of lignin and cardanol based novolac epoxy resin withmethyl tetrahydrophthalic anhydride. **Thermochimica Acta**. v.587, p.18–23, abr. 2014. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.03.015> Acesso em 21 fev. 2015.

[55] GONZÁLEZ-BENITO J.; BRAVO J.; MIKES F.; BASELGA J. Fluorescence labels to monitor water absorption in epoxy resins. **Polymer**.v.44, p.653–659, out. 2002.

[56] ST JONH N.A.; GEORGE G.A. DIGLYCIDYL AMINE EPOXY RESIN NETWORKS: KINETICS AND MECHANISMS OF CURE. **Prog. Polym. Sci.**, v. 19, p. 755-795, 1994.

[57] PARRA D. F.; MUCCIOLO A.; BRITO H.F.; THOMPSON L.C. Optical characteristics of the Eu3+–β-diketonate complex doped into epoxy resin. **Journal of Solid State Chemistry**. v.171, p.412–419,jul.2002. Disponível em <doi:10.1016/S0022-4596(02)00223-2>. Acesso em 21 fev. 2015.

[58] XIONG X.; REN R.; LIU S.; LU S.; CHEN P. The curing kinetics and thermal properties of epoxy resins cured by aromatic diamine with hetero-cyclic side chain structure. **Thermochimica Acta**.v. 595, p.22–27, ago.2014. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.07.027>. Acesso em 21 fev. 2015.

[59] LEVCHIK S.V., CAMINO G., LUDA M.P., COSTA L. Thermal decomposition of 4,4’-diaminodiphenylsulphone.**Thermochimica Acta**. v. 260, p.217-228, fev.1995.

[60] KUMAR S. A.; LO P.; CHEN S. Electrochemical synthesis and characterization of TiO2 nanoparticles and their use as a platform for flavin adenine dinucleotide immobilization and efficient electrocatalysis. **Nanotechnology**. v. 19, p. 1-7, mai. 2008. Disponível em <doi:10.1088/0957-4484/19/25/255501>. Acesso em 12 nov. 2013.

[61] SERPA R. B. **Filmes de tio2 eletrossintetizados sobre ito com aplicabilidade em células fotoeletroquímicas e fotovoltaicas**. 2013. Dissertação (Mestrado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina.

[62] PAOLA A. D.; BELLARDITA M.; PALMISANO L. Brookite, the least know TiO_2 photocatalyst. **Catalysts**. v. 3, p. 36-73, jan. 2013. Disponível em <doi:10.3390/catal3010036>. Acesso em 13 mai. 2015.

[63] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER F. X.; KIEMLE D. **Identificação ESPECTROMÉTRICA de Compostos Orgânicos.** Rio de Janeiro: LTC, 2012. 490 p. Inclui índice. ISBN 978-85-216-1521-7.

[64] ABIDI N.; CABRALES L.; HAIGLER C. H. Changes in the cell wall and celulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**. v. 100. p. 9-16, fev. 2013. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.074>. Acesso em 17 abr. 2014.

[65] COBOS L. A. T.; MARTÍN A. D. M. **Síntesis de TiO_2 dopado con nitrógeno com actividad fotocatalítica bajo luz visible**. 2010. TCC (Graduação). Curso de Engenharia Química, Escola de Engenharia Química, Universidade Industrial de Santander.

[66] CERON L. P. **Desenvolvimento de filtro cartucho de poliimida para altas temperaturas com resina epóxi dgeba e novo agente de cura.** 2012. Tese (Doutorado). PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, PUCRS.

[67] MALLAKPOUR S.; DINARI M. Fabrication of **polyimide**/titania nanocomposites containing benzimidazole sidegroups via sol–gel process.**Progress in Organic Coatings**. v. 75, p. 373– 378, ago. 2012. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.07.012>. Acesso em 17 abr. 2014.